

COLEÇÃO

DESAFIOS

DAS

ENGENHARIAS:

ENGENHARIA QUÍMICA



CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)

 Atena
Editora
Ano 2021

COLEÇÃO

DESAFIOS

DAS

ENGENHARIAS:

ENGENHARIA QUÍMICA



CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)

 Atena
Editora
Ano 2021

Editora chefe	
Prof ^a Dr ^a Antonella Carvalho de Oliveira	
Assistentes editoriais	
Natalia Oliveira	
Flávia Roberta Barão	
Bibliotecária	
Janaina Ramos	
Projeto gráfico	
Natália Sandrini de Azevedo	
Camila Alves de Cremo	
Luiza Alves Batista	
Maria Alice Pinheiro	2021 by Atena Editora
Imagens da capa	Copyright © Atena Editora
iStock	Copyright do Texto © 2021 Os autores
Edição de arte	Copyright da Edição © 2021 Atena Editora
Luiza Alves Batista	Direitos para esta edição cedidos à Atena
Revisão	Editora pelos autores.
Os autores	Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof^a Dr^a Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Arnaldo Oliveira Souza Júnior – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant'Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof^a Dr^a Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Elio Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof. Dr. Humberto Costa – Universidade Federal do Paraná
Prof^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. José Luis Montesillo-Cedillo – Universidad Autónoma del Estado de México
Prof. Dr. Julio Cândido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Prof^a Dr^a Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Miguel Rodrigues Netto – Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof. Dr. Pablo Ricardo de Lima Falcão – Universidade de Pernambuco
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof^a Dr^a Vanessa Ribeiro Simon Cavalcanti – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Prof^a Dr^a Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Dr^a Diocléia Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágnere Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Prof^a Dr^a Gílrene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Jayme Augusto Peres – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^a Dr^a Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Prof^a Dr^a Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof^a Dr^a Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Prof^a Dr^a Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Prof^a Dr^a Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof^a Dr^a Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina
Prof^a Dr^a Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Prof^a Dr^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof^a Dr^a Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof^a Dr^a Fernanda Miguel de Andrade – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra
Prof^a Dr^a Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Prof^a Dr^a Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof^a Dr^a Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Prof^a Dr^a Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Dr^a Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
Prof^a Dr^a Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof^a Dr^a Vanessa da Fontoura Custódio Monteiro – Universidade do Vale do Sapucaí
Prof^a Dr^a Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof^a Dr^a Welma Emídio da Silva – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof^a Dr^a Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^a Dr^a Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Edna Alencar da Silva Rivera – Instituto Federal de São Paulo
Profª Drª Fernanda Tonelli – Instituto Federal de São Paulo,
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Coleção desafios das engenharias: engenharia química

Diagramação: Maria Alice Pinheiro
Correção: Maiara Ferreira
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C691 Coleção desafios das engenharias: engenharia química /
Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. –
Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-226-2

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.262212307>

1. Engenharia química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel
da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 660

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declararam que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de e-commerce, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

APRESENTAÇÃO

O e-book: “Coleção Desafios das Engenharias: Engenharia Química” constituído por dezessete capítulos de livros apresenta trabalhos das mais diversas áreas e que demonstram o quanto à área de Engenharia Química é interdisciplinar.

O primeiro trabalho avaliou a importância de se trabalhar em equipe por meio de projetos que contribuíra para um processo de ensino-aprendizagem mais significativo. No capítulo 2 e 3 são apresentados trabalhos sobre temáticas que geram muita discussão e resistência por parte da sociedade em aceitar: o potencial de contaminação dos cemitérios localizadas dentro do perímetro urbano da cidade e o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica.

Os capítulos de 4 a 6 apresentam estudos que objetivam remover classes de contaminantes utilizando processos de adsorção tendo como adsorventes resíduos provenientes de garrafas PET e carvão ativado obtido a partir de ossos bovinos. Além disso, é apresentado um trabalho que avaliou a eficiência de um Processo Oxidativo Avançado (H_2O_2/UV) para remoção do corante verde Malaquita. Já os capítulos 7 e 8 apresentam estudos que utilizam biomassa provenientes do caroço do abacate e da fibra da casca de coco verde com o intuito de melhorar o processo de inibição da corrosão do aço carbono e o galvanizado, aumentando sua durabilidade e reduzindo custos. O capítulo 9 apresenta a aplicação em processos biotecnológicos que visam o isolamento de fungos por intermédio de atividades enzimáticas a partir da utilização de casca de café.

Os capítulos de 10 a 13 apresentam trabalhos que buscaram avaliar a potencialidade de matérias-primas provenientes de fontes naturais para a obtenção de uréia a partir de biogás; obtenção de energia a partir de células combustíveis proveniente de micro-organismos; obtenção de briquetes a partir de co-produtos da agroindústria e caracterização de microplásticos encontrados em ecossistemas aquáticos. Já os capítulos de 14 a 17 tratam de temas bem diversificados: *i*) caracterização físico-química de briquetes a partir do tratamento térmico; *ii*) estudo comparativo do calor específico do leite provenientes de diferentes espécies de animais; *iii*) proposta de um método colorimétrico alternativo e de baixo custo para quantificação de glicose e *iv*) análise da intensidade do refino sobre as propriedades do papel de fibras de NSBK.

Neste sentido, a Atena Editora vem trabalhando e buscando cada vez mais a excelência em publicação de livros e capítulos de livros de acordo com os critérios estabelecidos e exigidos pela CAPES para obtenção do *Qualis L1*. Com o compromisso de colaborar e auxiliar na divulgação e disseminação de trabalhos acadêmicos provenientes das inúmeras instituições de ensino públicas e privadas do Brasil e de outros países com acesso gratuito em diferentes plataformas digitais.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

A PERCEPÇÃO DOS ESTUDANTES DO TRABALHO EM EQUIPE NO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA NA FES ZARAGOZA

Ana Lilia Maldonado Arellano

María Esmeralda Bellido Castaños

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123071>

CAPÍTULO 2..... 11

ANÁLISE DA ÁGUA DO LENÇOL FREÁTICO E SOLO DO CEMITÉRIO MUNICIPAL FREI EDGAR – JOAÇABA – SC

José Carlos Azzolini

Daniel Claudino de Mello

Fabiano Alexandre Nienov

Eduarda de Magalhães Dias Frinhani

Adriana Biasi Vanin

Analu Mantovani

Leonardo Henrique de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123072>

CAPÍTULO 3..... 27

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA, MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO VIA DIGESTÃO ANAERÓBIA DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLuentes DE INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Thalles de Assis Cardoso Gonçalves

Mário Luiz Pereira Souza

João Victor Silva Cardoso

Hugo Lopes Ferreira

Vitor Miller Lima Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123073>

CAPÍTULO 4..... 39

ESTUDOS INICIAIS DO USO DE RESÍDUOS DE PET (POLITEREFTALATO DE ETILENO) COMO ADSORVENTE DO ÍON METÁLICO MANGANÊS (Mn^{2+}) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Vanessa Pires

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa

Bruno Elias dos Santos Costa

Luciana Melo Coelho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123074>

CAPÍTULO 5..... 51

ADSORÇÃO DO HORMÔNIO 17β -ESTRADIOL EM CARVÃO ATIVADO DE OSSO BOVINO

Ramiro Picoli Nippes

Paula Derksen Macruz
Fernando Henrique da Silva
Aline Domingues Gomes
Patricia Lacchi da Silva
Camila Pereira Girotto
Mauricio Khenaifes
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123075>

CAPÍTULO 6.....60

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO UV/H₂O₂ NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

Nayra Fernandes Santos
Ana Beatriz Neves Brito
Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123076>

CAPÍTULO 7.....71

AVALIAÇÃO DO PÓ DA FIBRA DA CASCA DE COCO VERDE COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NATURAL DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Stéfany Saraiva Viana
Gabriel Abelha Carrijo Gonçalves
Lhaira Souza Barreto
Miriam Sanae Tokumoto
Fernando Cotting
Vera Rosa Capelossi

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123077>

CAPÍTULO 8.....83

APLICAÇÃO DE FILMES DE SILANO VS/GPTMS MODIFICADOS COM O CAROÇO DO ABACATE PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

Luís Gustavo Costa Nimo Santos
Nayara Maria Santos de Almeida
Franco Dani Rico Amado
Fernando Cotting
Isabella Pacifico Aquino
Vera Rosa Capelossi

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123078>

CAPÍTULO 9.....94

ISOLAMENTO DE FUNGOS COM ATIVIDADES ENZIMÁTICAS DE INTERESSE BIOTECNOLÓGICO A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ

Flaviana Pena Natividade
Boutros Sarrouh

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2622123079>

CAPÍTULO 10.....112**TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EMPREGADAS EM ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS BRASILEIROS**

Maurício Zimmer Ferreira Arlindo

Andressa Rossatto

Taiana Denardi de Souza

Christiane Saraiva Ogrodowski

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230710>

CAPÍTULO 11.....118**PIRÓLISE SUAVE DE BRIQUETES DE COPRODUTOS AGROINDUSTRIAS**

Amanda de Araújo Drago

Victória Oliveira Diaz de Lima

Débora Hungaro Micheletti

Aline Bavaresco dos Santos

Adriana Ferla de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230711>

CAPÍTULO 12.....126**OBTENÇÃO DE UREIA A PARTIR DE BIOGÁS: BALANÇOS MATERIAIS E ENERGÉTICOS**

Daniela de Araújo Sampaio

Júlio Sancho Linhares Teixeira Militão

Jeferson Marcos Silva Moraes

Ana Paula Machado Pereira

Antônio Carlos Duarte Ricciotti

Viviane Barrozo da Silva

Hebert Sancho Linhares Garcez Militão

Diogo Kesley Oliveira de Menezes

Avner Vianna Gusmão Vieira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230712>

CAPÍTULO 13.....140**INTEGRAÇÃO DE SISTEMA DE ELUTRIAÇÃO EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICA PARA ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA DE MATÉRIA ORGÂNICA E GERAÇÃO DE ENERGIA**

Ricardo Pereira Branco

Taiana Denardi de Souza

Christiane Saraiva Ogrodowski

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230713>

CAPÍTULO 14.....144**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE BRIQUETES DE GUANDU SUBMETIDOS A TRATAMENTO TÉRMICO**

Victória Oliveira Diaz de Lima

Débora Hungaro Micheletti

Matheus de Paula Gonçalves

Fernanda Bach Gasparin

Bruno Aldo de Moura Nekel Ribeiro

Aline Bavaresco dos Santos

Valdir Luiz Guerini

Adriana Ferla de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230714>

CAPÍTULO 15.....152

ESTUDO COMPARATIVO DO CALOR ESPECÍFICO DE LEITE DE DIFERENTES ESPÉCIES ANIMAIS: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA

Halissom Clever Sanches

Rodrigo Rodrigues Evangelista

Marcio Augusto Ribeiro Sanches

André Luiz Borges Machado

Ana Lúcia Barreto Penna

Javier Telis Romero

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230715>

CAPÍTULO 16.....169

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE GLICOSE ATRAVÉS DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SOBRE PAPEL

Jacqueline Arguello da Silva

Bernardo Brito Vacaro

Vladimir Lavayen

Thágóor Moreira Klein

Manoelly Oliveira Rocha

Vanessa Cezar Ribas

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230716>

CAPÍTULO 17.....181

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DO REFINO TIPO PFI NAS PROPRIEDADES DO PAPEL DE FIBRAS DE *NORTHERN BLEACHED SOFTWOOD KRAFT* (NBSK)

Gustavo Batista

Rajnish Kumar

Franklin Zambrano

Hasan Jameel

Ronalds Gonzalez

Antonio José Gonçalves da Cruz

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.26221230717>

SOBRE O ORGANIZADOR.....187

ÍNDICE REMISSIVO.....188

CAPÍTULO 1

A PERCEPÇÃO DOS ESTUDANTES DO TRABALHO EM EQUIPE NO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA NA FES ZARAGOZA

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 04/06/2021

Ana Lilia Maldonado Arellano

Universidad Nacional Autónoma de México,
FES Zaragoza, Licenciatura Ingeniería
Química, México

María Esmeralda Bellido Castaños

Universidad Nacional Autónoma de México,
FES Zaragoza, Secretaría de Desarrollo
Académico, México

disciplina “Laboratório e Oficina de Projetos”, onde elabora projetos de pesquisa em equipe. Para esta pesquisa, avaliou-se o trabalho colaborativo desenvolvido em dita assinatura; a amostra foi de 211 estudantes matriculados, os dados foram analisados através do programa SPSS Statistics v22. Os resultados obtidos demonstram que a maioria dos estudantes estão desenvolvendo a competência para o trabalho em equipe, também, evidenciam novas áreas de aprimoramento.

PALAVRAS CHAVE: trabalho em equipe, competência, aprendizagem baseada em projetos, modelo educativo, trabalho colaborativo.

STUDENTS PERCEPTION ON
TEAMWORK IN THE CHEMICAL
ENGINEERING CAREER IN FES
ZARAGOZA

ABSTRACT: Chemical engineering is the profession that is responsible for transforming raw materials into useful products through the application of physical and chemical processes that impact society, and pay it back in benefits and profits. The chemical engineer is capable of working in industrial plants, in service provider companies, institutions, research centers, among others. The field of work is wide and it is essential that during their professional training they acquire generic skills such as teamwork. In the Facultad de Estudios Superiores Zaragoza of the Universidad Nacional Autónoma de México, the Bachelor of Chemical Engineering is offered in the face-to-face modality, which is studied in nine semesters. The educational model of the career is based on project-based learning and

RESUMO: A Engenharia Química é a profissão encarregada da transformação de matérias-primas em produtos úteis através da aplicação de processos físicos e químicos que impactam a sociedade e que por sua vez, retribuem em benefícios e lucros. O profissional de Engenharia Química é apto para se desenvolver em plantas industriais, em empresas prestadoras de serviços, instituições, centros de pesquisa, entre outros. O campo laboral é amplo, portanto, é fundamental que durante sua formação profissional, os estudantes adquiram competências genéricas como o trabalho em equipe. A Facultad de Estudios Superiores Zaragoza da Universidad Nacional Autónoma de México, oferece o Curso de Engenharia Química na modalidade presencial que se estuda em nove semestres. O modelo educacional do curso fundamenta-se na Aprendizagem Baseada em Projetos e o trabalho colaborativo como estratégia de aprendizagem. Do 4º ao 9º semestre, o estudante participa da

collaborative work is used as a learning strategy. From 4th to 9th semesters, the student takes a subject called “Laboratory and Project Workshop”, in which they develop research projects working as a team. In this research, the collaborative work developed in said subject was evaluated; the sample consisted of 211 students enrolled and the SPSS Statistics v22 program was used for data analysis. The results obtained reveal that most of the students are developing the competence for teamwork and some areas for improvement are also evident.

KEYWORDS: Teamwork, competence, project-based learning, educational model, collaborative work.

INTRODUCCIÓN

El gran cambio que han experimentado las organizaciones a lo largo de estos últimos años ha fomentado una manera de trabajar más colaborativa; la gran complejidad del mundo laboral y la innovación generan diferentes situaciones que requieren diversidad de habilidades, altos niveles de conocimiento, respuestas rápidas y adaptabilidad, y es a través de los equipos donde se pueden desarrollar todas estas características (Kozlowski, et. al, 2006, citado por Torrelles 2011, p. 330).

Trabajar en equipo, requiere la movilización de recursos propios y externos, de ciertos conocimientos, habilidades y aptitudes, que permiten a un individuo adaptarse y alcanzar junto a otros, en una situación y en un contexto determinado un cometido, por esta razón es posible afirmar que con el trabajo en equipo se activa una competencia.

Para adquirir la competencia de trabajo en equipo se requiere saber hacer, saber convivir y saber ser (Echeverría, et al 2008, citado por Torrelles, 2011, p. 332). Es la puesta en práctica de todo aquello que se sabe, o del conjunto de recursos adquiridos.

Torrelles y colaboradores (2011, p. 339) evalúan la competencia del trabajo en equipo con base en cuatro dimensiones:

1. *Identidad*: vinculación individual y colectiva de todos los integrantes con el equipo y de su pertenencia al mismo, que genera el compromiso e implicación en la actividad que desarrollan.

2. *Comunicación*: Interacción que se establece entre los integrantes del equipo con el objeto de compartir información, actuar de forma concertada y posibilitar su funcionamiento óptimo.

3. *Ejecución*: Puesta en práctica de las acciones y las estrategias que, de acuerdo con los objetivos acordados el equipo planificó.

4. *Regulación*: Procesos de ajuste que el equipo desarrolla permanentemente para avanzar en sus objetivos, resolviendo los conflictos surgidos o bien incorporando elementos de mejora que incrementen su eficacia e impulsen su crecimiento.

Por su parte, Tobón y Mucharraz (2010, retomado por Bellido, 2017, p. 120) plantean dos clases de competencias: genéricas y específicas; las primeras son aquellas que contribuyen al desarrollo personal, la inclusión social y se emplean en cualquier trabajo, e

incluyen entre otras, el trabajo en equipo. Las segundas son propias de un área, campo, ocupación y/o profesión. Son competencias que dan identidad a un quehacer profesional por lo que también se denominan competencias profesionales o disciplinares.

En la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, de la Universidad Nacional Autónoma de México se oferta la Licenciatura de Ingeniería Química en la modalidad presencial con una duración de nueve semestres. Se preparan a los profesionales cuya función esencial es transformar las materias primas en productos útiles y de valor comercial para la sociedad. Se desempeñan en áreas de proyectos, procesos, producción (Matías & Bellido, 2019, p.7-8, 11-12). El plan de estudios reconoce la importancia de que sus egresados, adquieran durante su formación habilidades como el trabajo en equipo. (Plan de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Química, Tomo I, 2013, p. 14-16). El modelo educativo establecido en la carrera plantea el aprendizaje basado en proyectos (ABP), empleando como estrategia de aprendizaje el trabajo colaborativo.

Aprendizaje basado en proyectos ABP

El ABP es un modelo educativo, en el que los estudiantes planean, implementan y evalúan proyectos que tienen aplicación en el mundo real más allá del aula de clase. De acuerdo con Maldonado (2008, p. 160-161), el ABP como estrategia didáctica es relevante en la experiencia educativa para el aprendizaje, porque:

- Contribuye al logro de aprendizajes significativos, ya que surgen de las actividades realizadas por los estudiantes.
- Fomenta la creatividad, la responsabilidad individual, el trabajo colaborativo y la capacidad crítica.
- Promueve la interacción entre los estudiantes al llevar a cabo diversas actividades académicas.
- Favorece la búsqueda de la identidad de los estudiantes aumentando su autoestima.
- Combina positivamente el aprendizaje de contenidos fundamentales y el desarrollo de habilidades y destrezas que aumentan la autonomía de los estudiantes en la conducción de su proceso de aprendizaje.

Por su parte, Rojas (2002, citado por Maldonado, 2008, p. 162) señala los siguientes beneficios del ABP relacionados con el desempeño profesional:

- Prepara a los estudiantes para los puestos de trabajo. Los estudiantes trabajan una gran variedad de habilidades, tales como: colaboración, planeación de proyectos, toma de decisiones y manejo del tiempo.
- Establece conexiones entre el aprendizaje en la escuela y la realidad. Mediante los proyectos, los estudiantes hacen uso de habilidades mentales útiles en el mundo real en lugar de memorizar datos en contextos aislados.

- Ofrece oportunidades de colaboración para construir conocimientos. El aprendizaje colaborativo permite a los estudiantes compartir ideas y negociar soluciones, habilidades que son necesarias en los futuros puestos de trabajo.
- Aumenta las habilidades sociales y de comunicación.
- Acrecienta las capacidades para la solución de problemas.
- Permite a los estudiantes visualizar y realizar las conexiones existentes entre diferentes disciplinas.

Trabajo colaborativo

Trabajar colaborativamente implica compartir experiencias, conocimientos y tener una clara meta grupal; se comparte la autoridad y entre todos se acepta la responsabilidad de las acciones que se llevan a cabo (Panitz, 1998, citado por Maldonado 2008, p.164).

En el trabajo colaborativo, no se trata de colocar personas sentadas en un mismo salón, y advertirles que son un grupo que deben colaborar. Lo más importante es tener presentes los siguientes elementos básicos establecidos por Johnson (1999, citado por Maldonado, 2008, p. 165):

- a) La interactividad. El aprendizaje se produce por un intercambio de opiniones y puntos de vista, es decir, se aprende de la reflexión común, del intercambio de ideas.
- b) La sincronía de la interacción. Es el diálogo orientado a generar conocimiento con base en respuestas inmediatas.
- c) Comunicación asincrónica. Al crear nuevo conocimiento, al construir juntos, también se genera una fase más reflexiva, que pertenece al mundo individual. En esta etapa de reflexión del aprendizaje colaborativo interviene la comunicación asincrónica que permite expresar los resultados madurados personalmente, no sólo como consecuencia de un diálogo interactivo.
- d) La negociación es un proceso, a través del cual dos o más personas intentan obtener consentimiento y generar acuerdos en relación a una idea, tarea o problema.

Asimismo los estudiantes, integrantes del grupo, necesitan asumir conscientemente, que no será posible la eficacia grupal, sino se procuran unas relaciones efectivas al interior del mismo. Los grupos colaborativos deben convertirse en grupos de encuentro para crecer, modificar actitudes y puntos de vista para la construcción de una visión mejorada de la vida con otros y junto a otros, (Maldonado, 2007, p. 271).

Aprendizaje basado en proyectos colaborativos ABPC

El ABPC es más que el simple trabajo en equipo por parte de los estudiantes, es formar “pequeños equipos” después de haber recibido instrucciones del profesor. La clase se convierte en un foro abierto al diálogo entre estudiantes-estudiantes y estudiantes-profesores. Los estudiantes tienen un rol activo, analizan desde varias perspectivas con

una óptica global una misma situación problemática, aprenden a recibir ayuda de sus compañeros de clase y también a ayudarse mutuamente, enriqueciendo sus procesos cognitivos con las diversas ideas de sus compañeros de equipo. Se genera clima espontáneo de dar y recibir. *Aprenden haciendo* con la idea de la producción social del conocimiento en la búsqueda de soluciones a los problemas. Es así, como la escuela se convierte en un lugar donde se aprende a pensar proporcionando al estudiante habilidades para el análisis, el sentido crítico y el estímulo para la creación.

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

Se realizó un diagnóstico de la percepción de los estudiantes con respecto al trabajo colaborativo cuando realizan en equipo los proyectos de investigación de ingeniería química utilizando como metodología la investigación científica (Bernal, 2010, p. 88) en las asignaturas de Laboratorio y Taller de Proyectos (LTPs) de 4º a 9º semestre. Se recurrió al método de investigación de estudio de caso.

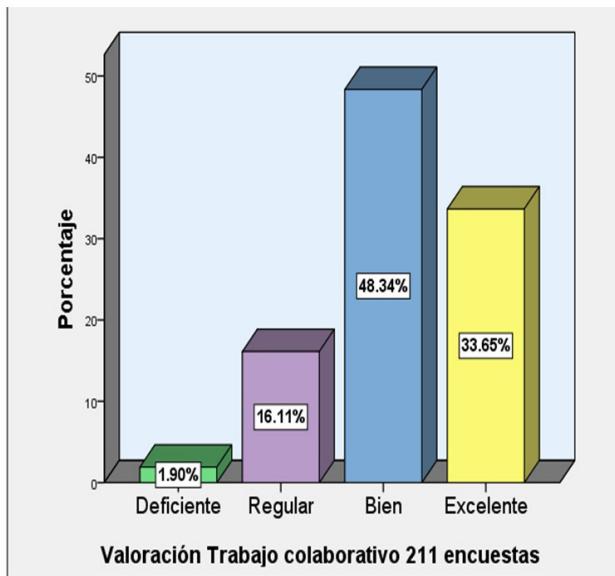
Muestreo: de un total de 18 grupos distribuidos en los diferentes semestres, se realizó un muestreo aleatorio estratificado. Al final, la muestra se integró con un total de 211 estudiantes inscritos en 3 grupos por semestre.

Instrumento (se presenta en el anexo 1): escala tipo Likert integrada por 10 preguntas, con cinco posibles respuestas: a) nunca, b) raras veces c) frecuentemente, d) casi siempre, e) siempre. Se valoró: conformación de los equipos de trabajo, participación en el desarrollo de actividades, motivación e interés, aportación individual, cumplimiento de metas y comprensión de los temas. Se exploró como pregunta abierta los problemas presentados al interior del equipo. El instrumento fue validado por pares académicos, y se aplicó en las aulas de clase, en presencia y con la anuencia de los profesores a cargo de los grupos.

Para el análisis estadístico de los datos, se empleó el programa SPSS statistics v22 y los resultados se presentaron por medio de gráficas de frecuencias.

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La percepción de los estudiantes acerca del trabajo colaborativo se valoró en cuatro escalas: deficiente, regular, bien y excelente. Los resultados se muestran en la gráfica 1.



Gráfica 1. Trabajo colaborativo

La percepción de los estudiantes para realizar trabajo colaborativo está valorada en categorías altas. El valor más alto 48.34% “BIEN”, da evidencia que los estudiantes al utilizar como estrategia de aprendizaje el trabajo colaborativo están enterados que es el grupo el que decide cómo realizar la tarea, los procedimientos a emplear y cómo distribuir el trabajo y las responsabilidades. Así mismo asumen la importancia de las relaciones efectivas al interior del grupo.

El valor de 33.65% “Excelente” también es alto, lo que indica que un número importante de estudiantes practican el trabajo colaborativo, retribuyendo esto en el desarrollo de habilidades de la competencia del trabajo en equipo.

Análisis de los problemas y sugerencias reportadas

Al final del semestre y por ende muy cerca de concluir con sus proyectos de investigación, se aplicó el instrumento con la finalidad de conocer las opiniones de los estudiantes de esta experiencia inmediata en el trabajo colaborativo. Se observa que existe coincidencia en la problemática que enfrentaron los estudiantes en todos los semestres, principalmente: falta de comunicación, impuntualidad, trabajo inequitativo, falta de compromiso, de interés y de organización, así como dificultad para ponerse de acuerdo y no entregar a tiempo las actividades asignadas. Ellos refieren que equipos de trabajo con muchos integrantes, instrucciones poco claras por parte del profesor y exceso de autoridad de los líderes de equipo contribuyen en la generación de problemas.

Como comentarios relevantes y positivos, algunos de los encuestados manifiestan satisfacción en la realización de su proyecto de investigación en equipo y del rol

desempeñado por el profesor. Exponen que haber trabajado en equipos integrados por el profesor, así como seleccionar el tema de investigación les generó interés, compromiso y buenos resultados. Los comentarios negativos ligados al rol del profesor son: favoritismo, falta de supervisión y evaluación al desempeño real de los integrantes, y en algunos casos, les impuso los temas de investigación.

CONCLUSIONES

Con esta investigación se comprobó que durante los seis semestres de 4º a 9º de la licenciatura de Ingeniería Química de la FES Zaragoza, de la Universidad Nacional Autónoma de México el estudiante efectivamente utiliza el trabajo colaborativo como metodología de aprendizaje por lo que es innegable que se está fomentando el desarrollo de la competencia para el trabajo en equipo.

Se registra una valoración excepcionalmente alta para el trabajo colaborativo: el 48.34% de todos los encuestados lo consideran “BIEN” y el 33.65% como “EXCELENTE”. Lo anterior indica que en las sesiones de trabajo están presentes elementos como el intercambio de opiniones y puntos de vista, reflexión individual y en equipo, análisis de una temática para obtener un resultado enriquecido, comunicación sincrónica y asincrónica, negociación y obtención de acuerdos, por lo que el trabajo colaborativo propicia el desarrollo de habilidades de aprendizaje, así como el desarrollo personal y social.

En suma, el trabajo colaborativo está contribuyendo en la formación de los estudiantes particularmente en el desarrollo de la competencia de trabajo en equipo. Esto contribuye a satisfacer los requerimientos de la sociedad actual, formando profesionales con competencias genéricas imprescindibles para el desempeño laboral pero también competencias específicas, es decir, las propias de la profesión. Sin olvidar que las valorizaciones de “REGULAR” y “DEFICIENTE” son indicativos de mejora.

ÁREAS DE MEJORA

Los problemas reportados por los estudiantes nos llevan a esbozar algunas sugerencias. Se identifica que el papel de los profesores y las políticas educativas juegan un papel importante para atender esta situación.

Con respecto a los profesores, siendo fundamental su rol para el desarrollo del trabajo colaborativo, la sugerencia eminente es que deben capacitarse para apoyar a los estudiantes en el logro de la competencia del trabajo en equipo. Entender la importancia de implementar y vigilar en las aulas de clase, la existencia de los elementos señalados por Huertas y Rodríguez (2006, citados por Jiménez, 2009, p. 100), cohesión o pertenencia al equipo, asignación de normas que gobiernen el comportamiento de los miembros, asignación de roles o funciones que cada individuo debe cumplir, Belbin (citado por Cardona

y Wilkinson, 2006, p. 23) identifica roles como coordinador, el cohesionador, el impulsor, el evaluador, etc. El profesor también deberá supervisar que los procesos de comunicación establecidos por el equipo sean efectivos; Campos y colaboradores (2005) sugiere realizar preguntas para clarificar el tema o incluso repetir los mensajes para cerciorarse de que han sido recibidos y comprendidos. Con esto se espera minimizar los problemas como favoritismos y otras actitudes que desmotivan a los estudiantes.

Respecto a los lineamientos institucionales, mientras no se modifiquen las políticas en relación al número de estudiantes por grupo, será difícil integrar equipos de trabajo con pocos estudiantes. Por lo que el reto para los profesores es capacitarse continuamente en temas pedagógicos que les ayuden a buscar estrategias para poder trabajar con equipos numerosos. Esto por supuesto implica un mayor compromiso por parte del profesor pero redundará en beneficio del aprendizaje de los estudiantes.

REFERENCIAS

1. BELLIDO, M., CRESPO, S., GONZÁLEZ, G., CRUZ, C., & VELASCO, A. **Diplomado en Docencia Universitaria**. México: UNAM, 2017.
2. BERNAL, César. **Metodología de la investigación**. Colombia: Pearson Educación, 2010.
3. CAMPOS, M., ARMESTO, J., CORRAL, L. A., FAÑANAS, G., GÓMEZ, G., ROMERO, J., & GUTIÉRREZ, F. **Relaciones interpersonales. Trabajo en equipo**. España: Formacion Alcalá, 2005.
4. CARDONA, P., & WILKINSON, H. **Trabajo en equipo**. Barcelona: IESE Business School - Universidad de Navarra, 2006.
5. JIMÉNEZ, Kenneth. **Propuesta Estratégica y metodológica par la Gestión en el trabajo colaborativo**. Revista Educación, v. 33. n. 2, p. 95-107, 2009.
6. MALDONADO, Marisabel. **El trabajo colaborativo en el aula universitaria**. Universidad Pedagógica experimental Libertador. Laurus. Revista de educación, v. 13, n. 23, p. 263-278. ISSN: 1315-883X. 2007
7. MALDONADO, Marisabel. **Aprendizaje basado en proyectos colaborativo**. Una experiencia en educación superior. 2008. Universidad Pedagógica experimental Libertador. Laurus, v. 14, n. 28, p. 158-180. ISSN: 1315-883X. 2008
8. MATÍAS, Consuelo & BELLIDO, Esmeralda. **Informe del Seguimiento de Egresados de la Carrera de Ingeniería Química**. México: UNAM, 2019.
9. UNAM. **Plan de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Química**. Tomo I. México: UNAM, 2013.
10. TORRELLES, C., COIDURAS , J., ISUS, S., CARRERA, F., PARÍS, G., & CELA, J. **Competencia de trabajo en equipo: definición y categorización**. Profesorado, revista de currículum y formación de profesorado, v. 15, n. 3, p. 329-344, 2011. ISSN 1138-414X. 2011

ANEXO 1: INSTRUMENTO DE ENCUESTA



UNAM Facultad de Estudios Superiores Zaragoza



Carrera de Ingeniería Química

Opinión de los estudiantes acerca del trabajo en equipo que realizan en las asignaturas de LTP

Este instrumento tiene como propósito identificar cómo se está llevando a cabo el trabajo en equipo, por parte de los estudiantes en las asignaturas correspondientes al Laboratorio y Taller de Proyectos (LTP), para determinar sus fortalezas y debilidades e implementar estrategias de mejora en el proceso de enseñanza y aprendizaje. ¡Gracias por su colaboración!

Fecha: _____ LTP que cursa: _____

Instrucciones:	Contesta las siguientes preguntas para valorar el trabajo en equipo que realizas en el LTP. Marca con una X la opción que corresponda a tu opinión y escribe cuando así se requiera.
----------------	--

1. Los equipos de trabajo los integraron:
a) Por amistad o afinidad entre los estudiantes
b) El(la) profesor(a) los asignó al azar
c) Mediante lista de asistencia
d) El(la) profesor(a) integró alumnos de alto y bajo rendimiento
e) Otro, especifique: _____
2. En el LTP percibiste un ambiente favorable al interior de tu equipo de trabajo:
a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
3. Consideras que todos los integrantes de tu equipo de trabajo participaron equitativamente en el desarrollo de las actividades:
a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
4. Los integrantes de tu equipo mostraron motivación e interés para realizar las actividades programadas:
a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre

ANEXO 1: INSTRUMENTO DE ENCUESTA (CONTINUACIÓN)

5. Consideras que todos los integrantes de tu equipo estudiaron los temas involucrados en la actividades programadas:
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
6. El trabajo en equipo facilitó el cumplimiento de los objetivos de aprendizaje del LTP.
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
7. El trabajo en equipo contribuyó satisfactoriamente a la comprensión de los temas revisados:
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
8. Tu equipo de trabajo entregó los informes y/o reportes solicitados en las fechas programadas:
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
9. Consideras que los informes y/o reportes entregados respondieron a los requisitos solicitados por el(la) profesor(a):
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
10. Se presentaron problemas durante el desarrollo de las actividades entre los integrantes de tu equipo:
- a) Nunca b) Raras veces c) Frecuentemente d) Casi siempre e) Siempre
11. En caso de que se haya presentado algún(os) problema(s) mencionalo(s):

Si tienes algún comentario u observación adicional con respecto al trabajo realizado en equipo en el LTP, anótalo en este espacio:

CAPÍTULO 2

ANÁLISE DA ÁGUA DO LENÇOL FREÁTICO E SOLO DO CEMITÉRIO MUNICIPAL FREI EDGAR – JOAÇABA – SC

Data de aceite: 01/07/2021

José Carlos Azzolini

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/7879622217114151>

Daniel Claudino de Mello

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/8343371593302221>

Fabiano Alexandre Nienov

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/4532868651665458>

Eduarda de Magalhães Dias Frinhani

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/1593539255674923>

Adriana Biasi Vanin

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/4267799631198705>

Analu Mantovani

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/5785053349416048>

Leonardo Henrique de Oliveira

Universidade do Oeste de Santa Catarina
UNOESC – Área das ciências extaras e
tecnológicas- Joaçaba- SC
<http://lattes.cnpq.br/3337536914247344>

RESUMO: Os cemitérios podem ser consideradas fontes poluidoras das águas subterrâneas e do solo, pois após o óbito dos seres humanos e seus sepultamentos, os corpos através da sua decomposição liberam um líquido denominado de necrochorume, o mesmo apresenta elevada carga poluidora, alta concentração de microrganismos patógenos, bem como micropoluentes inorgânicos denominados de metais pesados, esses considerados, grandes contaminantes para o solo e para as águas, assim podendo alcançar e contaminar o lençol freático. Este trabalho se trata de um estudo experimental e teve como objetivo principal avaliar a qualidade da água e do solo no Cemitério Municipal Frei Edgar do município de Joaçaba-SC. A partir da determinação dos parâmetros físico-químicos, químicos e microbiológicos avaliou-se a qualidade dos mesmos. Após o estudo realizado comparou-se os resultados obtidos com padrões estabelecidos pelas resoluções CONAMA 357/2009, 430/2011 e 420/2009. As amostras das águas foram coletadas em quatro poços de monitoramento, ponto A1 a montante e externo ao cemitério e os pontos A2, A3 e A4 a jusantes e internos do mesmo. As amostras de solo foram coletadas em três pontos distintos, Ponto A1 a montante e externo ao cemitério e os pontos A2 e A3 a jusante e internos ao mesmo. Os resultados

obtidos durante a pesquisa comprovam que os parâmetros Cu, Cr, Zn, Fe e Mn no solo estão em conformidade com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 420, enquanto os metais Pb e Ni se encontram em concentrações acima do permitido pela mesma resolução. Já nas amostras de águas os parâmetros Pb, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn se encontram acima dos padrões estabelecidos pelas resoluções 430 e 357, bem como os parâmetros fosforo total, alumínio, coliformes totais/termotolerantes, DBO e sólidos totais. Os demais parâmetros analisados estão em conformidade com as legislações vigentes.

PALAVRAS - CHAVE: Cemitérios. Necrochorume. Contaminação do solo e das águas.

ANALYSIS OF THE WATER FROM THE GROUNDWATER AND SOIL OF MUNICIPAL FREI EDGAR CEMETERY - JOAÇABA – SC

ABSTRACT: Cemeteries can be considered polluting sources of groundwater and soil, because after the death of humans and their burials, the bodies through their decomposition release a liquid called necrochorume, it has a high pollutant load, high concentration of pathogenic microorganisms, as well as inorganic micropowder called heavy metals, which are considered to be large contaminants to soil and water, thus reaching and contaminating the water table. This work is an experimental study and had as main objective to evaluate the water and soil quality in the Frei Edgar Municipal Cemetery in the municipality of Joaçaba-SC. From the determination of the physical-chemical, chemical and microbiological parameters the quality of the same was evaluated. After the study, we compared the results obtained with standards established by Resolução CONAMA 357/2009, 430/2011 and 420/2009. The water samples were collected in four monitoring wells, point A1 upstream and outside the cemetery, and points A2, A3 and A4 downstream and inside it. The soil samples were collected in three distinct points, Point A1 upstream and outside the cemetery and points A2 and A3 downstream and internal to it. The results obtained during the research confirm that the parameters Cu, Cr, Zn, Fe and Mn in the soil are in compliance with the standards established by Resolução CONAMA 420, while the metals Pb and Ni are in concentrations higher than allowed by the same resolução. Pb, Cu, Cr, Fe, Ni and Zn parameters are above the standards established by Resolução 430 and 357, as well as the parameters total phosphorus, aluminum, total / thermotolerant coliforms, BOD and total solids. The other parameters analyzed are in compliance with current legislation.

KEYWORDS: Cemeteries. Necrochorume. Contamination of soil and water.

1 | INTRODUÇÃO

As fontes de poluição de águas subterrâneas e do solo podem ser provenientes de lançamento de efluentes líquidos e resíduos sólidos de origem industrial, doméstico, agrícola e de cemitérios. Nesse último caso, características como: profundidade de covas, tipo de solo, drenagem e perímetro urbano, influenciam o nível de contaminação o que tem despertado interesse científico para mitigação do impacto ambiental (ALMEIDA, 2006).

Após o óbito o corpo humano se transforma, constituindo um ecossistema de população formado por artrópodes, bactérias, microrganismos, patógenos, e destruidores de matéria orgânica. A transformação do corpo humano e a sua decomposição ocorrida

em lugares onde não há estudos hidrológicos e infraestrutura adequada, pode vir a causar significativos impactos físicos sobre o ambiente, como principal agravante a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por microrganismos que se proliferam ao se decompor os corpos (BACIGALUPO, 2013).

O necrochorume gerado pela decomposição dos corpos humanos apresenta uma carga poluidora elevada e, em virtude do local onde se encontra, poderá atingir e contaminar o solo e os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. O problema é agravado quando as necrópoles se localizam em áreas de vulnerabilidade considerável e a população do entorno faz uso direto dos recursos hídricos sob a influência do mesmo, estando assim sujeita a doenças de veiculação hídrica (KEMERICH, 2012).

Leli, et al. (2012) consideraram que as características da água subterrânea é o aspecto mais importante a ser considerado num cemitério, uma vez que a contaminação do lençol freático é o problema mais latente neste caso. Considerando que na construção da maioria destas necrópoles não são levados em conta estudos geológicos e hidrogeológicos estas instalações podem representar alto risco de contaminação durante a decomposição dos corpos (NEIRA, et al. 2008).

A partir da investigação em 600 cemitérios do país (75% municipais e 25% particulares), Silva (1995 *apud* Silva, Malagutti Filho e Moreira, 2009) observou a incidência de 15% a 20% de casos de contaminação do subsolo por necrochorume; destes cerca de 60% dos cemitérios problemáticos eram municipais.

A localização dos cemitérios ocorre, preferencialmente, em áreas afastadas do centro urbano, porém hoje é possível encontrar cemitérios totalmente integrados à malha urbana (BRASIL, 2007), como é o caso do cemitério municipal Frei Edgar localizado em Joaçaba – SC às margens do rio do Peixe e próximo à residência, área de lazer e outros.

Diante do exposto, observa-se que a preocupação com o impacto ambiental causado pelos cemitérios é recente no Brasil. Considerando que é de extrema importância manter a água destinada ao abastecimento humano à uma distância suficientemente livre de possíveis fontes de contaminação e considerando que uma vez contaminado, o transporte do agente poluidor segue preferencialmente a direção do fluxo das águas do aquífero, este presente trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade da água do aquífero freático e do solo do Cemitério Municipal Frei Edgar através da investigação por meio de análises físico-químicas, químicas e microbiológicas, indicadores de contaminação das águas subterrâneas, bem como a determinação das concentrações dos metais: cromo; ferro; níquel; zinco; cobre, chumbo e manganês no solo levando em consideração a permeabilidade.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O corpo humano é abrigo de muitos microrganismos dos quais alguns são patógenos. Quando um indivíduo morre, o processo de degradação ocorre por ação de enzimas e pela ação bacteriana, resultando ao final, gases e necrochorume. (MARINHO, 1998 apud ALMEIDA et al. 2006).

O necrochorume é caracterizado por ser um líquido viscoso mais denso que a água (1,23 g/cm³), rico em sais minerais e substâncias orgânicas degradáveis, castanho-acinzentado, polimerizável, elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de cheiro acre forte e com grau variado de patogenicidade (SILVA, 1995 apud SILVA, MALAGUTTI FILHO, MOREIRA, 2009), composto por 60% - 64% de água, 30% de sais minerais e 10% de substâncias orgânicas, duas delas altamente tóxicas: a putrescina ($C_4H_{12}N_2$) e a cadaverina ($C_5H_{14}N_2$) (SILVA, 2000 apud FERNANDES, 2014).

O necrochorume pode conter resíduos de tratamentos químicos hospitalares como de quimioterapia, formaldeído e metanol utilizados na embalsamação, cosméticos, corantes e enrijecedores utilizados no preparo e maquiagem do cadáver, patógenos associados a mortes por doenças infecto-contagiosas e óxidos metálicos de Ti, Cr, Cd, Pb, Fe, Mn, Ni, dentre outros e lixiviados dos adereços das urnas mortuárias (SILVA; MALAGUTTI FILHO; MOREIRA; 2009).

Segundo Lezíro Marques Silva (2000 *apud* Fernandes, 2014), um cadáver adulto de 70 kg libera em média 30 litros de necrochorume, que ocorre de forma intermitente e mais significativa durante os primeiros cinco a oito meses de sepultamento. O mesmo autor realizou pesquisa em 600 cemitérios do Brasil e constatou que 75% deles poluem o meio ambiente, sendo a principal causa a contaminação por necrochorume.

A contaminação do meio físico por líquido proveniente da decomposição de cadáveres, também conhecido como necrochorume, particularmente no primeiro ano do sepultamento, ocorre principalmente devido à implantação inadequada de cemitérios, em locais que apresentam condições hidrogeológicas desfavoráveis, como baixa profundidade do nível freático, solos muito permeáveis, rochas com fraturas e zonas cáusticas (MACEDO, 2004 *apud* NEIRA, 2008, SILVA; MALAGUTTI FILHO; MOREIRA, 2009).

O solo tem um papel muito importante na retenção dos microrganismos, através de fatores físicos e químicos ambientais, que afetam a infiltração e o carreamento dos microrganismos em direção ao lençol freático. A implantação dos cemitérios, sem levar em consideração os critérios hidrológicos, constitui uma das causas de deterioração da qualidade das águas subterrâneas, pois substâncias e microrganismos contaminadores proveniente da decomposição dos cadáveres podem ter acessos às mesmas, representando um risco do ponto de vista sanitário e higiênico (MARTINS et al, 1991).

Devido à ação das águas superficiais e das chuvas infiltradas nas sepulturas, ou pelo contato dos corpos com as águas subterrâneas, o necrochorume pode entrar em

contato e contaminar estas águas (NEIRA et al., 2008). A infiltração da água da chuva é o principal mecanismo de transporte de substâncias e microrganismos para corpos de água subterrâneos e o primeiro ano de sepultamento do cadáver é considerado do ponto de vista microbiológico, o mais importante (MARINHO, 1998 apud ALMEIDA et al. 2006).

Macedo (2004 apud NEIRA, 2008) complementa que dentre as diversas fontes de contaminação das águas subterrâneas por necrópoles, as principais são as sepulturas com menos de um ano e localizadas nas cotas mais baixas, próximas ao nível freático, em torno de 4 metros. O necrochorume em contato com a água subterrânea, ocasiona o consumo de oxigênio, provocam um acréscimo na quantidade de sais minerais, aumentando a condutividade elétrica da água, levando a um aumento da concentração dos íons como bicarbonato, cloreto, sódio e cálcio e dos metais ferro, alumínio, chumbo e zinco.

Matos (2001) observou um aumento da concentração de sais minerais e da condutividade elétrica próximos as sepulturas com menos de um metro localizada nas cotas mais baixas, próximas ao nível freático.

Almeida e Macedo (2005) determinaram os parâmetros alcalinidade bicarbonato, pH, condutividade, dureza cálcio e magnésio, oxigênio dissolvido e consumido, cloreto, amônia e nitrato em amostras de água coletadas do aquífero freático de cemitério de Juiz de Fora – MG e observaram aumento das concentrações de condutividade e cloreto quando se compara os pontos de amostragem altos com os pontos baixos de amostragem.

Kemerich (2012) avaliou a contaminação do solo do cemitério do município de Seberi – RS em relação aos metais bário, cromo, cobre e zinco em 10 pontos de amostragem e observou que os metais bário e cobre apresentaram concentrações elevadas, indicando contaminação do solo em todos os pontos amostrados, já o elemento cromo apresentou indícios de contaminação nas profundidades variando entre 1 a 3 metros. Para o elemento zinco os valores ficaram abaixo do valor estabelecido como máximo pela legislação brasileira em todos os pontos amostrados.

Neira et al. (2008) avaliaram o impacto de componentes do necrochorume no lençol freático do cemitério de Santa Inês localizado em Vilha Vela – ES através de análises dos parâmetros cor, turbidez, pH, temperatura, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, cálcio, coliformes termotolerantes e totais de água coletadas em poços de monitoramento. Os pesquisadores observaram concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e coliformes totais e termotolerantes acima do permitido em alguns dos pontos amostrados.

Almeida et al. (2006) avaliaram a ocorrência de contaminação microbiológica no aquífero freático localizado sob o cemitério da Várzea em Recife – PE, as amostras de águas foram coletadas em três poços de monitoramento localizados no interior do Cemitério e oito poços em residências localizadas nas redondezas. As análises bacteriológicas das águas dos oito poços demonstraram a presença, principalmente de bactérias heterotróficas e proteolíticas, indicando que a contaminação das águas subterrâneas do aquífero sob o cemitério da Várzea é gerada pela presença abundante de matéria orgânica e bactérias

que dominam durante o processo de decomposição.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Localização da Área de Estudo

O cemitério Municipal Frei Edgar de Joaçaba – SC está localizado na Av. Caetano Natal Branco, as margens do rio do Peixe, e a 3,4 Km a jusante do ponto de captação de água pela empresa Serviço Intermunicipal de Água e Esgoto (SIMAE) das cidades de Joaçaba, Herval do Oeste e Luzerna (Figura 1). A seguir, estão representados os pontos de coleta de solo e de águas, bem como os pontos em que foi executado ensaio de permeabilidade.



Figura 1. Mapa com localização do cemitério municipal Frei Edgar e dos pontos de monitoramento de água (A1, A2, A3 e A4) e monitoramento do solo (A1, A2 e A3)

Fonte: Adaptado de Googlemaps (2019).

3.2 Coleta e Análise do Solo

Para os ensaios de laboratório foram coletadas três amostras de solo do tipo indeformadas, nos pontos A1, A2 e A3. Após a coleta, as mesmas foram secas ao ar, acomodadas e armazenadas em sacos plásticos. Realizaram-se os ensaios quantitativos de caracterização, como a composição granulométrica (NBR 7181:2016), limite de liquidez (NBR 6459:2016), limite de plasticidade (NBR 7180:2016) e peso específico real dos grãos (DNER-ME 093/94).

3.2.1 Determinação da permeabilidade do solo

A determinação da permeabilidade do solo ou capacidade de absorção foi realizada *in loco*, baseado nas recomendações da ABGE (Associação Brasileira de Geologia e Engenharia, Ensaio de Permeabilidade em Solo) e consiste na escavação de uma cava circular (diâmetro de 75 mm) até a cota desejada (aproximadamente 200 mm) e determinar a capacidade de percolação do solo adicionando água e fazendo leituras sucessivas. O Procedimento de ensaio inicia-se com a perfuração com trado que possibilite a instalação permeâmetro. Alcançada a profundidade de ensaio, procede-se a limpeza do fundo do furo. Coloca-se então o tubo de PVC dentro do furo, apoiado sobre uma pequena camada de areia limpa que tem a função de regularizar o fundo. A extensão do tubo de PVC fica em contato com o solo e ranhurada (perfurações) para permitir a saída da água. Executou-se uma camada de filtro em areia entre a parte do tubo ranhurado e a parede do solo para facilitar a percolação da água.

3.2.2 Coleta e Análise de metais no solo

A localização e número de pontos de coleta de solo foram determinados em função da topografia existente no cemitério e do fluxo preferencial de água superficial. As coletas foram realizadas em três pontos distintos denominados de ponto A1, ponto A2, e ponto A3. Para a coleta das amostras foi utilizado um trado manual holandês de 200 cm de comprimento. Cada amostra coletada foi armazenada em sacos plásticos e devidamente identificada correspondendo à localização do ponto de amostragem e a profundidade da coleta. As amostras foram coletadas em três diferentes profundidades: amostra superficial (0 a 50 cm); 50 a 100 cm, 150 a 200 cm em cada ponto de coleta. Para evitar alterações nos resultados o trado foi lavado com água destilada ao fim de cada coleta de amostra.

Os seguintes metais foram determinados nas amostras de solo coletadas: cromo – Cr; ferro – Fe; níquel – Ni; zinco – Zn; cobre – Cu e chumbo – Pb. As amostras de solo para determinação de metais por absorção atômica foram tratadas por digestão nítrica perclórica e os metais determinados utilizando um espectrofotômetro de Absorção atômica por chama Perkin Elmer modelo Analyst 600 do laboratório de solos da Unoesc Campos Novos.

3.3 Coleta e Análise de Água

Amostras de água foram coletadas a partir de quatro poços de monitoramento denominados: Ponto A1, A2, A3 e A4 conforme localizados na Figura 1.

As amostras foram coletadas nos meses de outubro, novembro e dezembro de 2018 em frascos de polietileno descartáveis, armazenadas em caixas térmicas e encaminhadas para o laboratório de Estruturas, Saneamento e Meio Ambiente da Unoesc Joaçaba.

Foram analisados os parâmetros recomendados na Instrução Normativa 52 da IMA (SANTA CATARINA, 2010), pH (método potenciométrico); Condutividade Elétrica e Sólidos Totais Dissolvidos - STD (condutivímetro multiprocessado); sulfato – SO_4^{2-} , nitrito

– NO_3^- ; nitrito – NO_2^- ; nitrogênio amoniacial – NH_4^+ ; fósforo total; alumínio total – Al (por análise colorimétrica – espectrofotômetro Pharo 300); cromo total – Cr; ferro total – Fe; níquel total – Ni; zinco total – Zn; cobre total – Cu e chumbo total – Pb (absorção atômica por chama) e coliformes totais e termotolerantes pelo método dos tubos múltiplos utilizando caldo Fluorocult LMX. Bem como, os parâmetros não recomendados pela mesma, como: temperatura (termômetro digital); bicarbonato – HCO_3^- (titulação ácido-base); cloreto – Cl^- (titulação argentométrica); sódio – Na^+ e potássio – K^+ (fotometria de chama); cálcio – Ca^{+2} ; magnésio – Mg^{+2} , DBO e DQO.

As amostras de água para determinação de metais por absorção atômica foram tratadas por digestão nítrica perclórica e analisadas em espectrofotômetro de Absorção atômica por chama Perkin Elmer modelo Analyst 600.

3.4 Análise dos dados

Os resultados obtidos pelas análises foram comparados com padrões exigidos pelas Resoluções Federais do CONAMA Nº 430/2011, que dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes e que complementa a Resolução 357 (2009); Resolução Conama Nº 420/2009 - que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de área contaminada por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas e Resolução Conama Nº 357/2009, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização e classificação do solo no cemitério frei edgar

O solo foi classificado pelo sistema H.R.B (*Highway Research Board*), pelo Sistema Unificado de Classificação de Solos (S.U.C.S.) e pelo método textural, os resultados desses ensaios e as classificações podem ser observados no quadro 1.

	Ponto A1	Ponto A2	Ponto A3
Limite de Liquidez (%)	59	42	48
Limite de Plasticidade (%)	41	31	32
Índice de Plasticidade (%)	18	11	16
Peso esp. real dos grãos (g/cm ³)	2,84	2,77	2,74
Classificação pelo sistema H.R.B	A7 -5	A7 -5	A7 -5
Classificação pelo sistema S.U.C.S.	MH	ML	ML

Quadro 1. Caracterização e classificação do solo

O solo em estudo apresenta características típicas da formação de solo da região meio oeste catarinense, solos formados de origem residual de rocha basáltica. A composição granulométrica é predominantemente fina, com mais de 80% do solo formado por silte e argila.

4.2 Permeabilidade do Solo no Cemitério Frei Edgar

Os resultados obtidos para o coeficiente de permeabilidade foram para o Ponto A1 de $7,8 \times 10^{-4}$ cm/s, para o Ponto A2 de $1,4 \times 10^{-3}$ cm/s e para o Ponto A3 de $3,8 \times 10^{-4}$ cm/s. Dos pontos analisados o ponto A3 localizado na cota mais baixa do local de estudo apresenta o menor coeficiente de permeabilidade, sendo esse local considerado como de média a baixa permeabilidade, ou seja, esse local apresenta maior retenção de água.

4.3 Qualidade do Solo no Cemitério Frei Edgar

Amostras de solo foram coletadas em quatro diferentes profundidades em três pontos de amostragem denominados Ponto A1 – a montante do cemitério e pontos A2 e A3 localizados na parte interna e a jusantes do mesmo. Não foi possível coletar amostras de solo no ponto A4 devido ao local ser rochoso e de difícil introdução do equipamento.

Para a caracterizar a presença de metais no solo, foram utilizadas a média das duas análises realizadas em laboratório das amostras coletadas nos pontos de coletas A1, A2 e A3.

A Tabela 1 apresenta os valores médios dos resultados obtidos para os metais analisados, bem como a comparação dos mesmos com os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução CONAMA Nº 420.

MÉDIA DAS AMOSTRA DE SOLOS					
COBRE	PROFUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	187,50 mg/kg	160,06 mg/kg	160,47 mg/kg	60 mg/kg
	50 - 100 cm	236,72 mg/kg	166,42 mg/kg	161,16 mg/kg	60 mg/kg
	100 - 150 cm	195,94 mg/kg	163,25 mg/kg	164,23 mg/kg	60 mg/kg
	150 - 200 cm	156,90 mg/kg	163,49 mg/kg	159,58 mg/kg	60 mg/kg
	PROFUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
CHUMBO	0 - 50 cm	21,12 mg/kg	26,73 mg/kg	23,25 mg/kg	72 mg/kg
	50 - 100 cm	22,00 mg/kg	23,02 mg/kg	22,18 mg/kg	72 mg/kg

	100 - 150 cm	24,17 mg/kg	16,41 mg/kg	20,79 mg/kg	72 mg/kg
	150 - 200 cm	20,51 mg/kg	17,30 mg/kg	23,88 mg/kg	72 mg/kg
CROMO	PROFOUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	40,44 mg/kg	51,74 mg/kg	53,23 mg/kg	75 mg/kg
	50 - 100 cm	49,82 mg/kg	51,39 mg/kg	61,01 mg/kg	75 mg/kg
	100 - 150 cm	53,38 mg/kg	59,15 mg/kg	59,42 mg/kg	75 mg/kg
	150 - 200 cm	46,37 mg/kg	46,65 mg/kg	60,56 mg/kg	75 mg/kg
FERRO	PROFOUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	117433,56 mg/kg	98300,52 mg/kg	93838,63 mg/kg	---
	50 - 100 cm	121050,65 mg/kg	100600,08 mg/kg	93470,06 mg/kg	---
	100 - 150 cm	115285,47 mg/kg	94380,22 mg/kg	94680,40 mg/kg	---
	150 - 200 cm	110378,88 mg/kg	93426,14 mg/kg	96392,37 mg/kg	---
NÍQUEL	PROFOUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	30,57 mg/kg	33,89 mg/kg	39,86 mg/kg	30 mg/kg
	50 - 100 cm	39,02 mg/kg	43,03 mg/kg	41,92 mg/kg	30 mg/kg
	100 - 150 cm	37,63 mg/kg	41,91 mg/kg	44,12 mg/kg	30 mg/kg
	150 - 200 cm	30,76 mg/kg	38,02 mg/kg	38,07 mg/kg	30 mg/kg
ZINCO	PROFOUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	106,19 mg/kg	121,41 mg/kg	143,88 mg/kg	300 mg/kg
	50 - 100 cm	109,33 mg/kg	159,99 mg/kg	138,16 mg/kg	300 mg/kg
	100 - 150 cm	94,23 mg/kg	140,08 mg/kg	149,67 mg/kg	300 mg/kg
	150 - 200 cm	89,31 mg/kg	141,75 mg/kg	139,65 mg/kg	300 mg/kg
MANGANÉS	PROFOUNDIDADE DO SOLO	A1	A2	A3 (CRÍTICO)	PADRÃO RESOLUÇÃO 420
	0 - 50 cm	2343,04 mg/kg	1645,46 mg/kg	2187,67 mg/kg	---
	50 - 100 cm	1345,49 mg/kg	2194,77 mg/kg	2152,16 mg/kg	---
	100 - 150 cm	1215,62 mg/kg	1732,33 mg/kg	2217,92 mg/kg	---
	150 - 200 cm	1383,00 mg/kg	1924,30 mg/kg	2645,86 mg/kg	---

Tabela 1 – Valor médio obtido para a análise de metais nos três pontos de amostragem do cemitério Frei Bruno, em diferentes profundidades, e limites estabelecidos na Resolução CONAMA Nº 420

De acordo com os dados encontrados, o parâmetro cobre, Cu, se encontra em maior concentração no solo no ponto de coleta A1, sendo este localizado na parte externa e a montante do cemitério. Na comparação entre os pontos de coleta A1, A2 e A3 não se verifica influência do cemitério na contaminação do solo por esse metal, pois a concentração de Cu

no ponto A1 é maior do que nos pontos A2 e A3 localizados na parte interna e a jusantes do mesmo.

Para o metal chumbo, Pb, com exceção do ponto de coleta A3, na profundidade de 150-200 cm, observou-se que a concentração de chumbo ultrapassou o limite estabelecido na Resolução CONAMA 420, para os demais pontos e profundidade estudados as concentrações do metal Pb no solo se encontram em conformidade com a Resolução CONAMA 420. Verifica-se que na amostra do solo no ponto de coleta A1 as médias das concentrações encontradas nas profundidades de 0-50 cm e 50-100 cm são inferiores as médias das concentrações encontradas nos pontos de coletas A2 e A3 nestas mesmas profundidades, mostrando que o cemitério em estudo está influenciando na contaminação do solo em relação a esse parâmetro de qualidade.

Com relação ao metal cromo, Cr, em todos os pontos de coletas e em todas as profundidades estudadas as concentrações no solo se encontram em conformidade com a Resolução CONAMA 420. No entanto, observa-se que na amostra do solo no ponto de coleta A1 as médias das concentrações são inferiores as médias das concentrações nos pontos de coletas A2 e A3 em todas as profundidades estudadas do solo, assim mostrando que há contribuição do cemitério na contaminação do solo, com relevância no ponto de coleta A3.

Conforme a tabela 1, as médias das concentrações encontradas do metal níquel, Ni, no ponto de coleta A1 são inferiores as médias das concentrações encontradas nos pontos de coletas A2 e A3, em todas as profundidades do solo estudadas, mostrando claramente a contribuição do cemitério na contaminação do mesmo. O maior agravante em relação a esse parâmetro de qualidade, é que as concentrações encontradas durante o estudo são superiores aos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 com destaque no ponto de coleta A3.

Com relação ao metal zinco, Zn, mostra-se que as médias das concentrações encontradas no ponto de coleta A1 são inferiores as médias das concentrações encontradas nos pontos de coletas A2 e A3, em todas as profundidades estudadas no solo, mostrando claramente a contribuição do cemitério em relação a esse metal na contaminação do mesmo, ressaltando que os valores encontrados durante o estudo estão em conformidade com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 420.

Analizando a Tabela 1, nota-se que as médias das concentrações do metal ferro, Fe, no ponto de coleta A1 em todas as profundidades estudadas são maiores que as médias das concentrações encontradas nos pontos de coletas A2 e A3, nas mesmas profundidades do solo, mostrando a não contribuição do cemitério na contaminação do solo por esse metal, destacando-se que o parâmetro Fe não possui padrão pela Resolução CONAMA 420.

Com relação ao parâmetro Mn, as médias das concentrações encontradas no ponto de coleta A1 são inferiores as médias das concentrações encontradas nos pontos de coletas

A2 e A3, em todas as profundidades estudadas no solo, mostrando a possível influência do cemitério em relação a esse metal na contaminação do mesmo. Destacando-se que para o parâmetro Mn não há padrão estabelecido pela resolução CONAMA 420.

4.4 Qualidade da Água do Cemitério Frei Edgar

Para a retirada das amostras de águas foram utilizados os poços de monitoramento localizados na parte externa do referido cemitério e na parte interna. Os usos mais comuns desses tipos de poços são para a conferência da qualidade da água durante determinados períodos de tempo, conforme NBR 15495-1:2007 Versão Corrigida 2:2009 que fixa as condições exigíveis para construção de poços de monitoramento de aquífero freático e dados mínimos para apresentação de projetos de redes de monitoramento.

Para a caracterizar a possível contaminação das águas pelo cemitério em estudo, foram utilizadas a média dos resultados obtidos em três coletas das amostras de água coletadas nos poços de monitoramento internos (pontos A2, A3 e A4) e na parte externa do mesmo (ponto A1).

A Tabela 2 apresenta os valores médios dos resultados para cada parâmetro de análise, bem como a comparação dos mesmos com os padrões de qualidade estabelecidos pelas legislações vigentes.

MÉDIA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA						
PARÂMETROS	A1	A2	A3	A4	PADRÃO RESOLUÇÃO 357	PADRÃO RESOLUÇÃO 430
Temperatura	22°C	23°C	22°C	23°C	--	< 40°C
pH	6,9	6,2	6,1	6	6 a 9	5 a 9
Conduтивidade	475	86	198	-	--	--
Potássio (K)	7,5 mg/L	2,02 mg/L	1,25 mg/L	-	--	--
Sódio (Na)	29,83 mg/L	8,20 mg/L	8,75 mg/L	-	--	--
Cloreto	21,75 mg/L	10,82 mg/L	11,52 mg/L	-	250 mg/L	--
DQO	62 mg/L	141 mg/L	69 mg/L	-	--	--
DBO	12 mg/L	75 mg/L	8 mg/L	-	5 mg/L	120 mg/L
Bicarbonato	272,98 mg/L	44,37 mg/L	80,57 mg/L	-	--	--
STD	245,66 mg/L	43,65 mg/L	103,50 mg/L	-	Ausente	500 mg/L
Cálcio total (Ca)	138,96 mg/L	11,22 mg/L	106,21 mg/L	88,79 mg/L	-	-
Magnésio total (Mg)	20,70 mg/L	3,95 mg/L	24,78 mg/L	24,78 mg/L	-	-
Cromo total (Cr)	0,02 mg/L	0,02 mg/L	2,86 mg/L	2,91 mg/L	0,05 mg/L	1 mg/L
Alumínio (Al)	0,35 mg/L	0,65 mg/L	0,93 mg/L	-	0,1 mg/L	--
Ferro dissolvido	27,39 mg/L	23,19 mg/L	1577,46 mg/L	1865,88 mg/L	0,3 mg/L	15 mg/L
Níquel total (Ni)	0,04 mg/L	0,04 mg/L	0,40 mg/L	0,4 mg/L	0,025 mg/L	2 mg/L

Zinco total (Zn)	0,09 mg/L	0,07 mg/L	1,39 mg/L	1,39 mg/L	0,18 mg/L	5 mg/L
Cobre total (Cu)	0,10 mg/L	0,13 mg/L	10,50 mg/L	2,85 mg/L	0,009 mg/L	1 mg/L
Chumbo total (Pb)	0,03 mg/L	0,00 mg/L	7,61 mg/L	0,49 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L
Nitrogênio Amoniacal	0,24 mg/L	0,41 mg/L	1,03 mg/L	-	3,7 mg/L (pH < 7,5)	20 mg/L
Nitrato	2,04 mg/L	2,72 mg/L	5,37 mg/L	-	10 mg/L	--
Nitrito	0,10 mg/L	0,14 mg/L	0,36 mg/L	-	1 mg/L	--
Sulfato	20 mg/L	33 mg/L	119 mg/L	-	250 mg/L	--
Fósforo total	1,10 mg/L	0,81 mg/L	2,17 mg/L	-	0,020 mg/L	--
Coliformes totais	98013	6000	812400	766666	200 por 100 mL	Ausente
Coliformes termotolerantes	813	372	5473	260015	200 por 100 mL	Ausente

Tabela 2- Valor médio dos resultados para os parâmetros físico, químicos e microbiológicos das águas coletadas nos quatro poços de monitoramento do cemitério Frei Bruno e limites estabelecidos nas Resoluções CONAMA 430/2011 e a 357/2005 para rios classe 2.

Fonte: os autores

Analisando a Tabela 2, nota-se que os parâmetros de qualidade pH, sulfatos, nitratos, nitritos, nitrogênio amoniacal e cloreto estavam em conformidade com os padrões de lançamento de efluentes estipulados na Resolução CONAMA 430/2011 e com os valores máximos estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2009 para rios classe 2 nos quatro pontos de coletas, portanto não influenciando na contaminação das águas subterrâneas pelo cemitério em estudo.

No entanto, observou-se redução do pH e aumento nos compostos nitrogenados e sulfatados quando se compara o ponto a montante (A1) com os demais pontos localizados dentro do perímetro do cemitério.

Já em relação os parâmetros fósforo total, alumínio, coliformes totais e coliformes termotolerantes, em relação ao ponto de coleta A1 os pontos de coleta A2 e A3 possuem concentrações maiores e acima dos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA 357 para rios classe 2, principalmente no ponto de coleta A3. Determinando-se que esses parâmetros estão contribuindo para a contaminação das águas subterrâneas pelo referido cemitério.

Com relação os parâmetros Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e sólidos totais dissolvidos estão acima dos padrões estabelecidos pela resolução Conama 357 e inferiores a resolução Conama 430.

Os parâmetros DQO, sódio, potássio, bicarbonatos e condutividade se encontram em concentrações elevadas comparadas ao ponto de coleta A1, porém as resoluções CONAMA 357 e 430 não estipulam padrões para os mesmos.

Com relação os parâmetros metais, a tabela 2 mostra que o parâmetro Ca mesmo não tendo padrão estabelecidos pelas resoluções CONAMA 430 e 357 encontra-se em

maior concentração no ponto de coleta A1, sendo este a montante do cemitério em estudo, portanto mostrando que o referido cemitério não está contribuindo para a contaminação das águas em relação a este parâmetro de qualidade.

Em relação aos metais Pb, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn, no ponto de coleta A1 a concentração média encontrada é relativamente baixa e inferior aos valores estabelecidos pelas Resoluções CONAMA 430 e 357, já nos pontos de coleta A2, A3 e A4, localizados a jusante do cemitério, as concentrações encontradas desses metais nas amostras de águas analisadas estão acima dos valores estabelecidos nas referidas Resoluções, mostrando que há contribuição na contaminação das águas subterrâneas pelo referido cemitério em estudo, sendo o ponto de coleta A3 o de maior contribuição e considerado o mais crítico, isso devido a sua localização na região de maior declividade do terreno.

Assim como na presente pesquisa, Matos (2001) em seu estudo também observou um aumento na concentração de íons maiores como bicarbonato, cloreto, sódio e cálcio, além dos metais ferro, alumínio, chumbo e zinco nas águas próximas as sepulturas.

A Resolução CONAMA 369;2006 estabelece que a área prevista para a implantação do cemitério deverá estar a uma distância segura de corpos de água, superficiais e subterrâneos, de forma a garantir sua qualidade, de acordo com estudos apresentados e a critério do órgão licenciador; no entanto, o cemitério Frei Edgar está localizado as margens do Rio do Peixe, principal manancial para abastecimento urbanos dos municípios e Joaçaba, Herval D’Oeste e Luzerna, estando a captação da SIMAE (Sistema Intermunicipal de Água e Esgoto) localizada a 3,4 Km.

5 I CONCLUSÃO

Após o estudo realizado conclui-se que os parâmetros dos metais Cu, Cr, Zn, Fe e Mn no solo estão em conformidade com a Resolução CONAMA N° 420. Embora observa-se que em relação aos metais Cr e Zn nos pontos de coletas A2 e A3 são maiores do que no ponto A1, mostrando a influência do cemitério na contaminação do solo por esses metais. Quanto aos metais Pb e Ni nos pontos de coleta A2 e A3 se encontram acima dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 420, mostrando claramente a influência do cemitério no processo de contaminação do solo.

No que concerne a qualidade da água os parâmetros pH, sulfatos, nitratos, nitritos, nitrogênio amoniacal estão em conformidade com os padrões estabelecidos pelas Resoluções CONAMA n° 430 e 357, enquanto que os parâmetros de qualidade fósforo total, alumínio, coliformes totais/termotolerantes, DBO e sólidos totais dissolvidos, se encontram acima dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357, podendo assim contribuir para a contaminação das águas subterrâneas próximas ao local do estudo.

Em relação os metais nas amostras de água Pb, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn se encontram acima dos padrões estabelecidos pelas Resoluções CONAMA N° 430 e 357, e possivelmente

estão contribuindo para a contaminação das águas subterrâneas na região do cemitério.

Em relação a permeabilidade do solo, no ponto de coleta A3 verificou-se a menor taxa permeabilidade que, acarretou na acumulação de micro poluentes e formação de uma pluma de contaminação nesse local. O solo em todos os pontos foi caracterizado como sendo do tipo silte e argila com baixa a média permeabilidade.

Conclui-se também, que para alguns metais mesmo em concentrações inferiores aos padrões das Resoluções CONAMA vigentes, foi encontrado determinadas concentrações tanto nas amostras de solo, quanto nas amostras de água analisadas, mostrando um possível potencial futuro para contaminação do local.

O presente estudo permitiu compreender de maneira clara, a influência das atividades dos cemitérios na qualidade da água e do solo de sua região e de abrangência.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Adriano M. de; MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. Parâmetros físico-químicos de caracterização da contaminação do lençol freático por necrochorume. In: SEMINÁRIO DE GESTÃO AMBIENTAL – um convite a interdisciplinaridade. 2005, Juiz de Fora. **Anais eletrônicos...** Juiz de Fora. 2005. Disponível em: <<http://jorgemacedo.pro.br/TRABALHO%20SOBRE%20necrochorume.pdf>>. Acesso em 16 mai. 2015.

ALMEIDA, F.R., ESPÍNDULA J.C., VASCONCELOS U; CALAZANS G.M.T. Avaliação da ocorrência de contaminação microbiológica no aquífero freático localizado sob o cemitério da várzea em Recife-PE. **Águas Subterrâneas v.** 20, p. 19-26, 2006.

BRASIL. Cemitérios como fonte potencial de contaminação das águas subterrâneas. **Região de Cuiabá e Várzea Grande – MT**. Brasília: Funasa - Fundação Nacional de Saúde. 2007. 118 p.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº 368, de 28 de março de 2006. Altera a Resolução CONAMA no 335/03 que dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2006_368.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 335, de 3 de abril de 2003. Dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. **Diário Oficial Danniel União** Brasília, 2003. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res03/res33503.xml>>. Acesso em: 16 mai. 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2009 (PDF)**. Disponível em:< <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em 10 mai. 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre o licenciamento ambiental. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 (PDF)**. Disponível em:< <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 10 mai. 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de área contaminada por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. . **Diário Oficial da União**. Brasília, 2009. Disponível em: <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/aquiferos/CONAMA%20Resolucao%202009_420.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2016.

Fernandes, David Augusto. O efeito do necrochorume e sua imputação penal. **AREL FAAR**, Ariquemes, RO, v. 2, n. 1, p. 6-27, jan. 2014.

KEMERICH, P. D. C.; BORBA, W. F.; SILVA, R. F.; BARROS, G.; GERHARDT, A. E.; FLORES, C. E. B. Valores anômalos de metais pesados em solo de cemitério. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 7, n. 1, p. 140-156, 2012.

LELI, Isabel Teresinha et al. Estudos ambientais para cemitérios: indicadores, áreas de influência e impactos ambientais. **Bol. geogr.**, Maringá, v. 30, n. 1, p. 45-54, 2012.

MATOS, Bolivar antunes. **Avaliação da ocorrência e do transporte de microrganismo no aquífero freático do cemitério de Vila Nova Cachoeirinha, município de São Paulo**. 2001. 113p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

NEIRA, D. F.; TERRA, V. R.; SANTOS, R. P.; BARBIÉRI, R. S. Impactos do necrochorume nas águas subterrâneas do cemitério de Santa Inês, Espírito Santo, Brasil. **Natureza On Line**, Santa Teresita, v. 6, p. 36-41, jan./fev. 2008.

SANTA CATARINA, **Instrução normativa IN 52 – Cemitérios**. FATMA – Fundação de meio ambiente do Estado de Santa Catarina. 2010. 17p.

SILVA, Robson Willians da Costa Silva, MALAGUTTI FILHO, Walter; MOREIRA, César Augusto. Emprego do método da eletroresistividade no estudo da contaminação subterrânea do cemitério municipal de vila Rezende, Piracicaba – SP. **Revista Brasileira de Geofísica**. V. 26, n. 3. 2009 p. 389-399.

MARTINS, Maria Therezinha Martins. Qualidade bacteriológica de águas subterrâneas em cemitérios, **Rev. Saúde PUBL**, 25, 47-52, 1991.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA, MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO VIA DIGESTÃO ANAERÓBIA DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Data de aceite: 01/07/2021

Thalles de Assis Cardoso Gonçalves

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, *Campus Montes Claros*
Montes Claros- MG
<http://lattes.cnpq.br/8704561079386389>

Mário Luiz Pereira Souza

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, *Campus Montes Claros*
Montes Claros- MG
<http://lattes.cnpq.br/2681846911896508>

João Victor Silva Cardoso

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, *Campus Montes Claros*
Montes Claros- MG
<http://lattes.cnpq.br/9471866526862112>

Hugo Lopes Ferreira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, *Campus Montes Claros*
Montes Claros- MG
<http://lattes.cnpq.br/9732794984696544>

Vitor Miller Lima Alves

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, *Campus Montes Claros*
Montes Claros- MG
<http://lattes.cnpq.br/9701970564392680>

RESUMO: É notória a atenção da comunidade acadêmica quanto à questão energética global nos últimos anos. Nessa linha, fontes alternativas de energia aparecem como um fator de suma importância no que toca ao desenvolvimento sustentável. A biodigestão, ou digestão anaeróbia, é a degradação da matéria orgânica, em meio isento de oxigênio, e geração de biogás, um componente que apresenta em sua composição o gás metano. O metano, ao sofrer combustão, tem seu conteúdo calorífico convertido em energia elétrica. O presente trabalho fundamenta-se na análise da viabilidade técnica da digestão anaeróbia do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes disposta em uma indústria farmacêutica na cidade de Montes Claros-MG. Inicialmente foi efetuada a caracterização do efluente para aferição da quantidade de sólidos voláteis presentes na amostra. Os sólidos voláteis representam a quantidade de matéria orgânica no dejeto, ou seja, o material passível de degradação biológica. Outro fator de extrema importância analisado foi a produção de biogás em frascos de penicilina. Foram obtidos resultados robustos, os quais corroboraram para a verificação da viabilidade do tratamento por biodigestão. Ademais, executou-se a modelagem matemática do processo relativo ao biodigestor e desenvolvimento da simulação e controle automático do descrito processo. Foram gerados gráficos denotativos do comportamento ao longo do tempo para a produção de biogás. Mediante os resultados expostos, constatou-se que a digestão anaeróbia do lodo da ETE citado foi viável tecnicamente, apresentando um valor substancial de biogás gerado ao longo de 10 dias

de análise.

PALAVRAS - CHAVE: efluente, tratamento, biodigestão anaeróbia, lodo de estação de tratamento de efluente.

STUDY OF TECHNICAL VIABILITY, MATHEMATICAL MODELING AND TREATMENT SIMULATION THROUGH ANAEROBIC DIGESTION OF SLUDGE FROM THE PHARMACEUTICAL INDUSTRY EFFLUENT TREATMENT STATION

ABSTRACT: The attention of the academic community on the global energy issue in recent years is notorious. In this line, alternative sources of energy appear as a factor of paramount importance when it comes to sustainable development. Biodigestion, or anaerobic digestion, is the degradation of organic matter, in an oxygen-free medium, and the generation of biogas, a component that features methane gas in its composition. Methane, when it undergoes combustion, has its calorific content converted into electrical energy. The present work is based on the analysis of the technical feasibility of the anaerobic digestion of the sludge from the Effluent Treatment Station disposed in a pharmaceutical industry in the city of Montes Claros-MG. Initially, the effluent was characterized to measure the amount of volatile solids present in the sample. Volatile solids represent the amount of organic matter in the manure, that is, the material liable to biological degradation. Another extremely important factor analyzed was the production of biogas in bottles of penicillin. Robust results were obtained, which corroborated to verify the viability of the treatment by biodigestion. In addition, mathematical modeling of the process related to the biodigester and the development of simulation and automatic control of the described process were carried out. Graphs denoting behavior over time for the production of biogas were generated. Based on the exposed results, it was found that the anaerobic digestion of the aforementioned effluent treatment plant sludge was technically feasible, presenting a substantial amount of biogas generated over 10 days of analysis.

KEYWORDS: effluent, treatment, anaerobic digestion, sludge from effluent treatment plant.

1 | INTRODUÇÃO

O tratamento de resíduos industriais e sanitários é um fator de grande importância ambiental, que une esforços das esferas municipais, estaduais e federais. Nessa perspectiva, a atuação das Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) tem grande relevância na atenuação dos impactos dos resíduos gerados à saúde pública e ao meio ambiente. Em síntese, a maior parte dos resíduos urbanos e industriais provenientes da rede de saneamento básico são descartados em lagos ou rios, contaminando toda espécie de vida e recurso natural daquela localidade. A partir de operações de tratamento de água e esgotos, observa-se a produção do lodo, um resíduo sólido rico em matéria orgânica.

No cenário industrial atual, prezar pela eficiência e qualidade são fatores elementares. Outra questão de equitativa relevância é garantir o tratamento adequado dos resíduos, sejam eles sólidos, líquidos e/ou gasosos, gerados pelos diversos processos produtivos. Em relação ao cumprimento das legislações municipais, estaduais e federais para redução

dos impactos ambientais, a inserção de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) é de fundamental importância, visto que, a partir dela, será realizada o tratamento de águas residuárias oriundas das operações industriais e sanitárias.

Dos constituintes removidos pelo tratamento de efluentes em ETE'S, o lodo é o que apresenta maior volume, e seu processamento, reuso e disposição final são temáticas bastante complexas. De acordo com Lima (2015), o lodo de esgoto é uma mistura heterogênea de microrganismos, materiais orgânicos não digeridos, tais como papel, resíduos vegetais, óleos ou material fecal e materiais inorgânicos. Os problemas associados ao lodo estão no fato do mesmo apresentar em sua composição substâncias responsáveis pelo potencial de danos ao efluente não tratado e a parcela de lodo produzida conter matéria orgânica que pode sofrer decomposição e causar danos ao meio ambiente e à saúde pública (METCALF, L.; EDDY.H., 2016).

O processo de digestão anaeróbia consiste na conversão da matéria orgânica biodegradável, por bactérias anaeróbias, do resíduo em biogás, o qual é constituído, principalmente, por gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

O biogás, como fonte de energia renovável, despertou um grande interesse nos últimos anos, sendo talvez uma das tecnologias de mais fácil implementação, sobretudo nos setores rurais. Seu potencial desenvolvimento, não apenas considerando a produção de biogás, mas também a obtenção de biofertilizante e tratamento de problemas sanitários em alguns casos torna muito atrativa sua aplicação e difusão nos setores com abundância de resíduos com alta concentração de matéria orgânica (CORREAS, 2013).

Sabendo-se da importância socioambiental do tratamento de resíduos e do desenvolvimento de tecnologias de geração de energia é que este projeto foi proposto, cujo principal intuito é de estudar a viabilidade técnica do tratamento do lodo da ETE de uma indústria farmacêutica na cidade de Montes Claros-MG, via biodigestão anaeróbia, bem como determinar o potencial de geração de biogás, e, consequentemente, de energia sustentável.

2 | METODOLOGIA

2.1 Análise do Teor de Sólidos

Inicialmente, efetuou-se a caracterização do lodo, a fim de determinar a quantidade de sólidos totais, voláteis e fixos. Tais valores foram determinados através da gravimetria, consoante à metodologia *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012), descrito, também de forma sucinta no trabalho de Lima (2015), o qual foi de grande valia para o desenvolvimento desta análise.

Efetuou-se o preparo de cápsulas de porcelana e levadas ao forno mufla, por 30 minutos, a 550°C, para se retirar a umidade.

Retiraram-se as cápsulas da mufla, as quais foram pesadas e registrou-se o valor

obtido (m_0). Decorrido esta ação, foram adicionadas amostras do efluente trabalhadas, previamente pesadas, e levadas à estufa de circulação de ar por 12h. Após este tempo, obteve-se uma massa constante (m_1). A temperatura da estufa foi mantida a 100°C no referido período de análise.

Por fim, levaram-se as amostras para o forno mufla a 550°C durante 30 minutos. Após este tempo, as cápsulas foram pesadas (m_3).

Os cálculos dos parâmetros em interesse, foram feitos a partir das equações abaixo.

$$ST = (m_1 - m_0).10000 \quad (1)$$

$$SF = (m_2 - m_0).10000 \quad (2)$$

$$SV = (m_1 - m_2).10000 \quad (3)$$

em que: ST são os sólidos totais, SV os sólidos voláteis e SF os sólidos fixos, todos eles com unidade em mg/L.

2.2 Ensaios para aferição da produção de biogás

Os ensaios em batelada foram desenvolvidos com base no trabalho de Lima (2015), em que se efetuou o preparo de reatores utilizando frascos de penicilina. Esses reatores apresentaram volume de 100mL com seringas de 20mL acopladas em suas tampas, a fim de se aferir a produção de biogás. Cobriram-se tais frascos com papel alumínio de modo a não permitir a entrada de luz e posterior modificação na atividade microbiana.

A temperatura de desenvolvimento desta etapa foi equivalente a 25°C.

2.3 Modelagem matemática e Simulação

A modelagem matemática do processo foi embasada nos balanços de massa para as concentrações de célula, substrato e produção de biogás, além da aferição do perfil dinâmico do sistema, através de equações diferenciais.

A partir das equações geradas, foram implementadas as mesmas na plataforma *x-cos* (na qual são adicionados os equacionamentos na forma de diagrama de blocos), do software livre *Scilab*.

2.4 Controle Automático do Sistema

De posse das equações diferenciais e da simulação do processo, executou-se a identificação do sistema.

Após a identificação, realizou-se a sintonia pelo método de Astrom e Hagglund, no qual há a aplicação de oscilações limitadas e controladas para estimativa da resposta em frequência da planta (STOCKLER, 2012). Destarte, foi possível a obtenção dos parâmetros do controlador PI (Proporcional-Integral) aplicado ao processo. É destacável que neste controlador, há a presença de dois termos: K_c , representativo do ganho do controlador e τ_i , referente ao termo integral, o qual tem como objetivo reduzir o chamado *off-set*, diferença entre o estado estacionário (estado no qual as propriedades não variam com o tempo) e o

set-point (ou ponto alvo, valor fixado para a variável de processo).

Efetuaram-se perturbações de magnitude equivalente (20%) nas concentrações de substrato e células, a fim de se verificar a robustez do controle associado à produção de biogás.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise do Teor de Sólidos

Na Tabela 1 estão alocados os valores de massa das cápsulas preparadas para obtenção do parâmetro m_0 , bem como das massas de lodo após secagem em estufa e após calcinação em mufla.

	Cápsula	Lodo isento de umidade + Cápsula	Lodo Calcinado + Cápsula
Amostra I	71,316	96,134	86,240
Amostra II	87,148	112,077	101,808
Amostra III	74,770	100,729	90,121

Tabela 1- Massas de amostras de lodo (g) coletadas para análise.

Fonte: dados experimentais.

Utilizando as equações 1, 2 e 3 para os dados dispostos na Tabela 1, obtém-se os valores de sólidos totais, voláteis e fixos, bem como a porcentagem de SV/ST, expressos na Tabela 2. Vale destacar que, em torno de 60% do resíduo sólido analisado é constituído por sólidos voláteis, ou seja, matéria orgânica passível de degradação anaeróbia. Dessa maneira, pode-se inferir que a microbiota inserida ao sistema tem as condições necessárias para o desenvolvimento e geração de biogás, fato este primordial para a eficiência de tratamento do lodo. Para fins de melhoria na visualização, os valores referentes aos sólidos voláteis, totais e fixos foram representados em unidade de g/L.

	Sólidos totais	Sólidos Fixos	Sólidos Voláteis	% SV/ST
Amostra I	248,2	98,94	149,2	60,13
Amostra II	249,3	102,7	146,6	58,80
Amostra III	259,6	106,1	153,5	59,14

Tabela 2. Sólidos totais, fixos e voláteis (g/L).

Fonte: dados experimentais.

3.2 Ensaios para aferição da produção de biogás

Ao longo de 10 dias foram monitorados os frascos de penicilina para aferição da produção de biogás. Os valores concernentes à etapa descrita estão na Tabela 3.

t(d)	Volume das Amostras (mL)		
	I	II	III
0	0	0	0
4	7	4	2
5	17,8	10,2	3,3
6	22,8	16	7
10	27,8	16	7

Tabela 3-Volume nos frascos de penicilina ao longo de 10 dias.

Fonte: dados experimentais.

A Figura 1 apresenta os perfis de produção de biogás, tendo produção média de 16,9 mL de biogás para uma massa média de 49,5 g de lodo, após 10 dias de análise. No gráfico abaixo, nota-se que, a partir do sexto dia, chegou-se a um ponto máximo da produção, o qual foi mantido relativamente constante ao longo do período de análise restante. A partir da média entre os volumes calculados, foi possível realizar a estimativa de biogás produzido mensalmente (utilizando como base 1,0 ton/mês de lodo gerado). O valor conseguido foi de 0,34 m³/mês de biogás. Consoante a Barrera (1993), 1 m³ de biogás gera, aproximadamente 1,428 kW de energia elétrica, podendo variar de acordo com a quantidade de metano presente no biogás em questão. Logo, pode-se inferir que há uma produção de energia considerável a partir do lodo da estação de efluentes analisado.

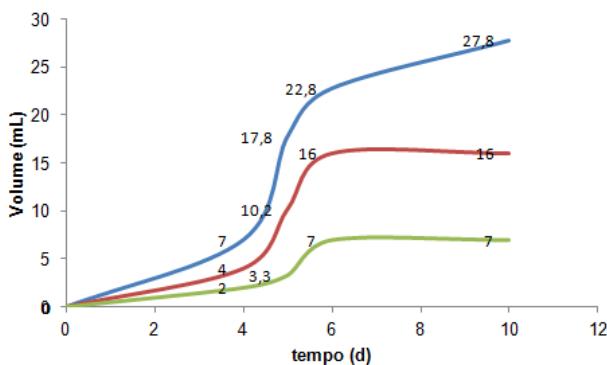


Figura 1-Produção de biogás no ensaio em batelada.

Fonte: dados experimentais.

3.3 Modelagem matemática e Simulação

Os equacionamentos foram embasados em balanços de massa e representação do comportamento dinâmico do sistema através de equações diferenciais. As equações representativas do comportamento supracitado estão descritas a seguir:

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} - \text{Consumo} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (X_0 - X) + \mu_{\text{máx}} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot X \quad (5)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (S_0 - S) - \left[\mu_{\text{máx}} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot X \right] \cdot \frac{1}{Y} \quad (6)$$

$$\frac{dP}{dt} = \left[\frac{F}{V} \cdot (X_0 - X) + \mu_{\text{máx}} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot X \right] \cdot y_{P1} \quad (7)$$

em que:

X - concentração de células;

X_0 - concentração inicial de células;

S - concentração de substrato;

S_0 - concentração inicial de substrato;

P - produção de biogás;

$\mu_{\text{máx}}$ - taxa de crescimento específico máxima;

K_s - constante de saturação;

Y - coeficiente de produção celular;

y_{P1} - coeficiente de geração de biogás;

V - volume do biodigestor;

F - vazão volumétrica.

É destacável que o termo “geração e consumo” é embasado na equação de Monod (relação constitutiva). No caso da produção de células e biogás, o termo é positivo. Já para o consumo de substrato, a equação é precedida pelo sinal negativo.

As variáveis de projeto (F, V e S_0) foram estabelecidas com base nas condições de operação e geração de lodo da descrita estação de tratamento de efluentes.

Os demais valores foram retirados dos trabalhos de Markowski et al. (2014) e Poll (2012). Este último realiza a estimativa de parâmetros com base no modelo cinético de Monod, foco do presente trabalho para a aferição do consumo de substrato e produção celular. A Tabela 4 apresenta os valores referentes às propriedades para o desenvolvimento da simulação do processo de biodigestão.

V (m ³)	F (m ³ /h)	X ₀ (g/L)	S ₀ (g/L)
18,0	0,024	0,018	10,0
K _s (g/L)	$\mu_{máx}$ (h ⁻¹)	Y	yp1
4,0	0,005	0,19	0,80

Tabela 4-Valores das propriedades para a execução da simulação.

Fonte: acervo dos autores.

Os diagramas de blocos representativos da simulação desenvolvida na plataforma *x-cos* estão alocados no Apêndice ao final do trabalho.

As produções de biogás (P) e células (X), juntamente com o consumo de substrato (S) são elucidadas pela figura seguinte.

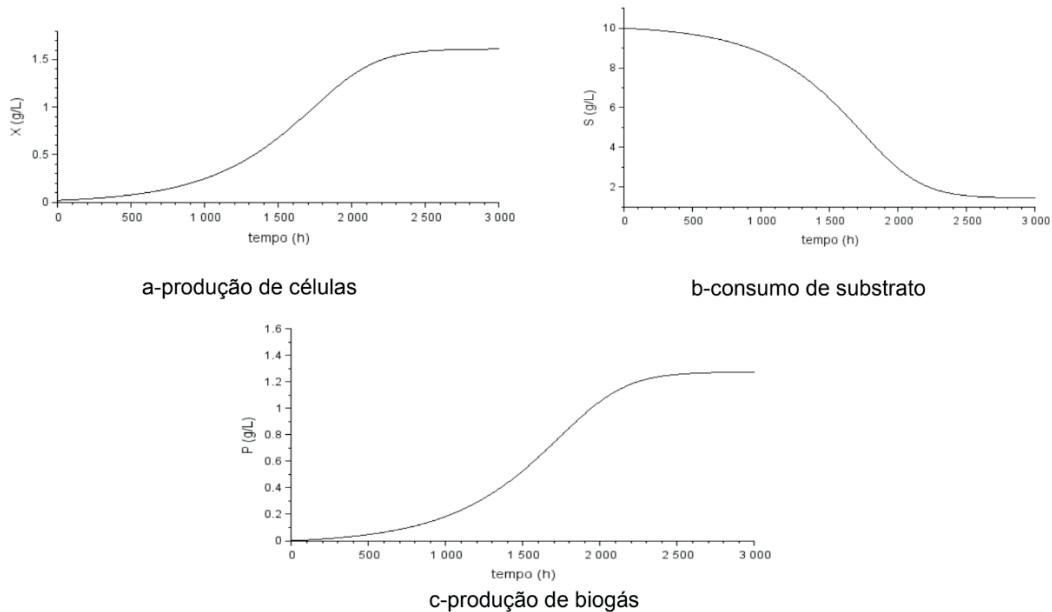


Figura 2-Comportamento dinâmico do sistema após a implementação da simulação.

Fonte: acervo dos autores.

3.4 Controle Automático do Sistema

Os valores encontrados para os parâmetros do controlador estão alocados a seguir. Efetuou-se um ajuste fino à sintonia, ou seja, uma alteração nos parâmetros do processo, a fim de se obter um controle mais robusto.

Sintonia padrão	
K _c	τ _i
0,0585	458
Sintonia fina	
K _c	τ _i
0,0585	45,8

Tabela 5-Valores dos parâmetros do Controlador PI.

Fonte: acervo dos autores.

Vale destacar que a representação esquemática do biodigestor e o controle proposto se encontram em Apêndice.

Nas figuras abaixo são mostrados os comportamentos transientes para a produção de biogás (variável controlada ou variável de processo), mediante as perturbações efetuadas. Os gráficos denotam o comportamento com a sintonia padrão e sintonia fina.

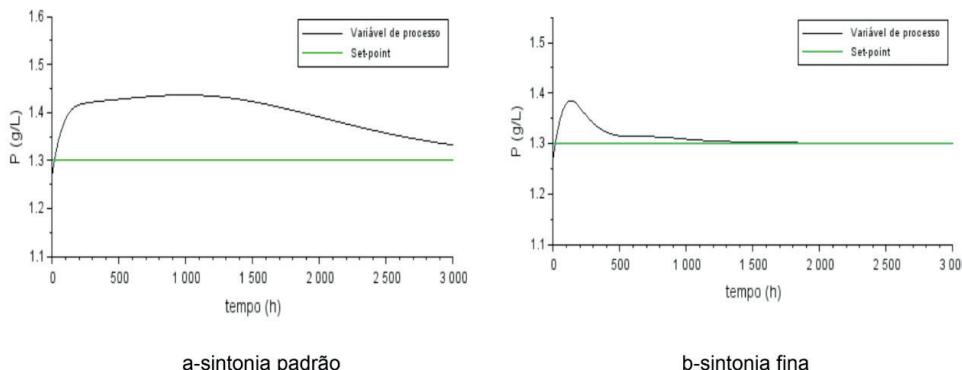


Figura 3-Resposta do sistema à perturbação de +20% na concentração inicial de substrato.

Fonte: acervo dos autores.

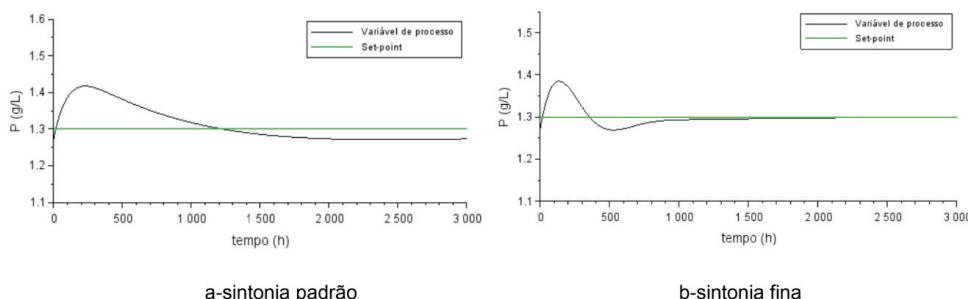


Figura 4-Resposta do sistema à perturbação de -20% na concentração inicial de substrato.

Fonte: acervo dos autores.

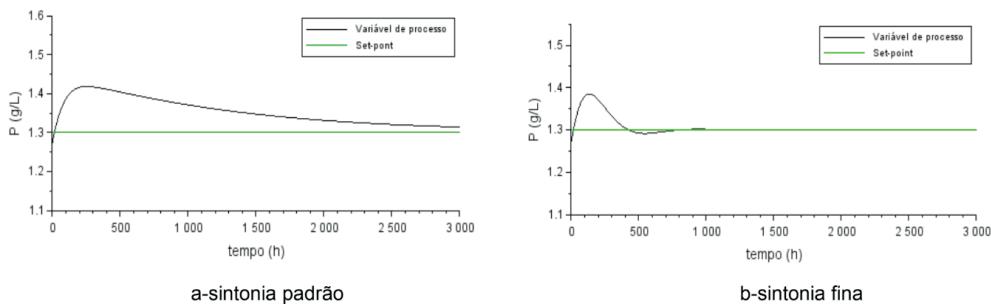


Figura 5-Resposta do sistema à perturbação de +20% na concentração inicial de células.

Fonte: acervo dos autores.

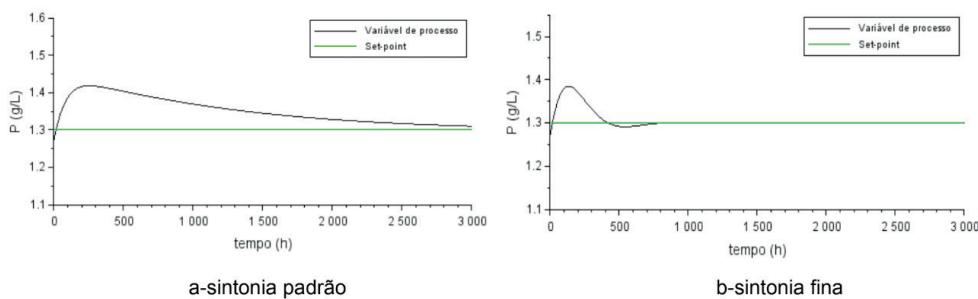


Figura 6-Resposta do sistema à perturbação de -20% na concentração inicial de células.

Fonte: acervo dos autores.

A partir dos gráficos observados, verifica-se que os controles para as diversas perturbações efetuadas apresentaram um excelente desempenho, de modo em que houve uma maior robustez aos controles inerentes à sintonia fina, fato este já esperado.

A constatação descrita é de grande relevância, visto que, mesmo após diversas flutuações nas concentrações de célula e substrato, o sistema conseguiu se manter com uma produção específica de biogás. Doravante, tem-se o aporte através das simulações e, estudos em maior escala, podem ser desenvolvidos para se construir um equipamento totalmente automatizado e bastante robusto.

4 | CONCLUSÃO

Com base no abordado, a partir das análises referentes à quantidade expressiva de sólidos voláteis no efluente e a produção de biogás observada nos frascos de penicilina, pode-se inferir o processo de biodigestão é viável tecnicamente. Essa assertiva é de extrema importância, visto que um poluente ambiental é estabilizado e se pode gerar, como produto principal, o biogás, e, através do poder calorífico deste, há geração de energia.

Desenvolveu-se a simulação do processo de biodigestão, o qual é de grande valia para aferição do comportamento transiente do sistema. Com essa ferramenta computacional, há a verificação prévia das mudanças nas variáveis e a otimização do processo em questão.

Por fim, os controles aplicados foram bem precisos na manutenção no valor alvo da variável de processo. Destarte, uma sugestão para trabalhos futuros é a construção de um protótipo de biodigestor, com o objetivo de se desenvolver uma ferramenta para ensino e pesquisa.

REFERÊNCIAS

BARRERA P. Biodigestores: Energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. 2. ed. São Paulo: Icone, 1993.

CORREAS, N. O Biogás. Programa de Capacitação em Energias Renováveis (2013).

LIMA, M. F. Produção de biogás a partir de lodo de esgoto em condições mesofílicas e termofílicas. Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

MARKOWSKI, M., BIAŁOBRZEWSKI, I., ZIELINSKY, M., DEBOWSKI, M., KRZEMIENIEWSKI, M. Optimizing low-temperature biogas production from biomass by anaerobic digestion. Renewable Energy. (2014).

METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5^a edição. Porto Alegre: AMGH, 2016.

POLL, E. R. Estimação de parâmetros dos Modelos Cinéticos de Monod e Contois na produção de biogás de resíduos de curtume. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2018

STANDART METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22. ed. Método 4500 B, 2012.

STOCKLER, E. Sintonia de Controladores PID. Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Elétrica. 2012. Disponível em: <http://www2.ene.unb.br/estognetti/files/projeto_pid_tca_2012_2.pdf>. Acesso em 03 de Maio de 2021.

APÊNDICE

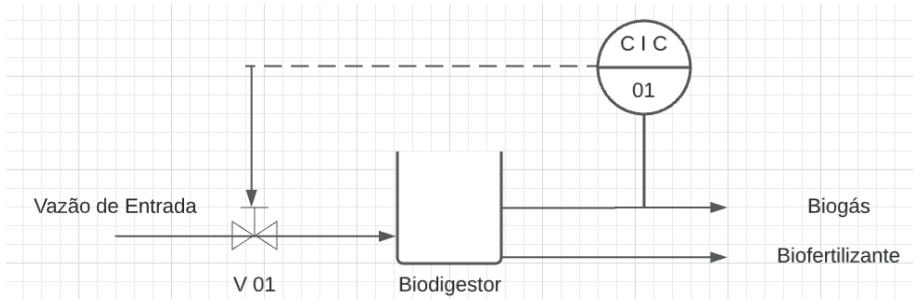


Figura 7-Representação esquemática do sistema de controle proposto ao biodigestor.

Fonte: acervo dos autores.

em que:

CIC – Controlador Indicador de Concentração;

V 01 – Válvula utilizada para ajuste da vazão de alimentação.

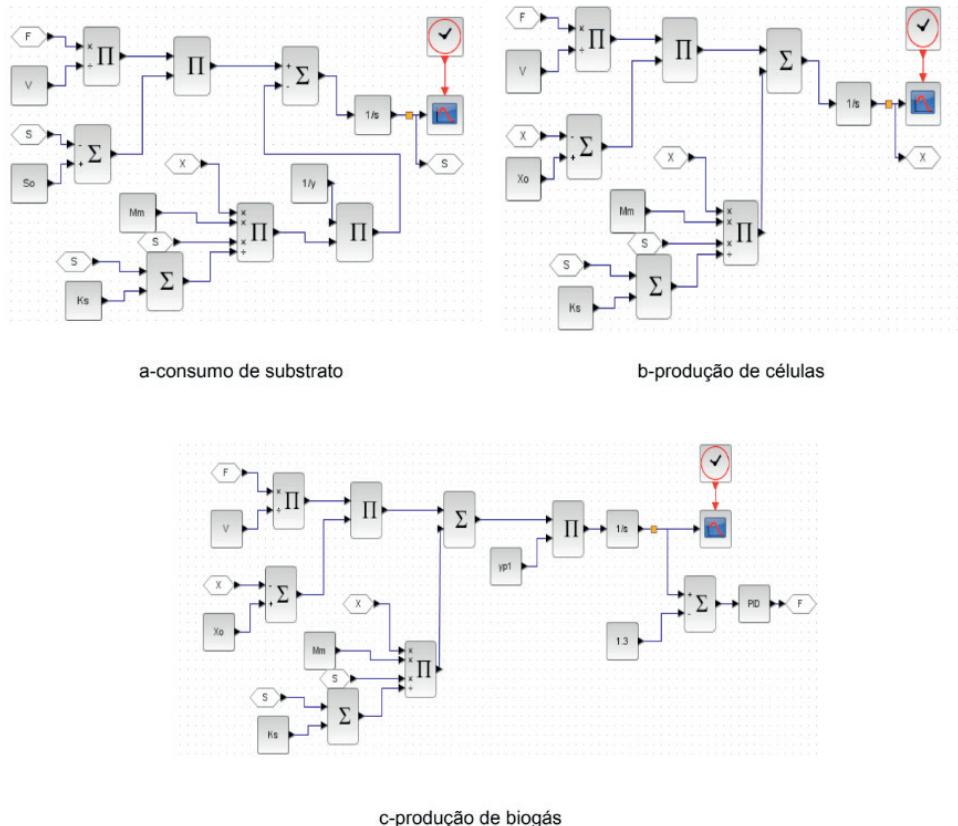


Figura 8-Diagrama de blocos aplicados para a simulação na plataforma xcos.

Fonte: acervo dos autores.

CAPÍTULO 4

ESTUDOS INICIAIS DO USO DE RESÍDUOS DE PET (POLITEREFTALATO DE ETILENO) COMO ADSORVENTE DO ÍON METÁLICO MANGANÊS (Mn^{2+}) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Data de aceite: 01/07/2021

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – Minas Gerais. Brasil

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Campus Uberlândia, Uberlândia – Minas Gerais – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>
<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

Vanessa Pires

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão – Goiás.
<http://lattes.cnpq.br/8838308424221379>

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão – Goiás
<http://lattes.cnpq.br/0837706800685572>

Bruno Elias dos Santos Costa

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/9995122149910490>
<https://orcid.org/0000-0002-9306-0939>

Luciana Melo Coelho

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão – Goiás- Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0074807107314789>

RESUMO: O presente trabalho avaliou o uso do Politereftalato de etileno (PET) como adsorvente do íon Mn^{2+} em amostras aquosas sendo detectado e quantificado por Espectrometria

de Absorção Atômica por Chama. O material foi caracterizado utilizando-se das Técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR) e determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ). A influência do pH foi avaliada, resultando em maiores percentuais de remoção em pH 7,0 que coincidiu com o pH obtido pelo PCZ que indicaram a adsorção de cátions neste valor de pH. No melhor pH obtido, avaliou-se a influência da massa do adsorvente e do tempo de contato obtendo-se melhores resultados, respectivamente, com 40 mg do adsorvente com um tempo de contato de 20 min. Nestas condições a eficiência de adsorção foi superior a 60%, demonstrando que o PET é um bom adsorvente para o analito em estudo. Além disso, apresentou baixo custo em função do baixo consumo de reagentes considerados tóxicos e demonstrou ser bastante viável em função de ser obtido a partir de um resíduo.

PALAVRAS - CHAVE: Adsorção, caracterização, Politereftalato de etileno.

INITIAL STUDIES ON THE USE OF PET (POLYETHYLENE TEREPHTHALATE) WASTE AS AN ADSORBENT FOR MANGANESE METAL ION (Mn^{2+}) IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT: The present work evaluated the use of Polyethylene terephthalate (PET) as an adsorbent for Mn^{2+} ion in aqueous samples, being detected and quantified by Flame Atomic Absorption Spectrometry. The material was characterized using Infrared Spectroscopy Techniques (FT-IR) and Zero Charge Point (PCZ) determination. The influence of pH was

evaluated, resulting in higher removal percentages at pH 7.0, which coincided with the pH obtained by PCZ, which indicated the adsorption of cations at this pH value. In the best pH obtained, the influence of the adsorbent mass and the contact time were evaluated, obtaining better results, respectively, with 40 mg of the adsorbent with a contact time of 20 min. Under these conditions, the adsorption efficiency was greater than 60%, demonstrating that PET is a good adsorbent for the analyte under study. In addition, it presented low cost due to the low consumption of reagents considered toxic and proved to be quite viable due to being obtained from a residue.

KEYWORDS: Adsorption, characterization, Polyethylene terephthalate.

1 | INTRODUÇÃO

Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o politereftalato de etileno (PET). Sua fabricação em grande escala iniciou-se na década de 1950 nos Estados Unidos e Europa, sendo o setor têxtil o maior responsável por sua utilização. Em 1970, iniciou-se sua produção para ser utilizado como embalagem. No ano de 1988, o PET chegou ao Brasil a fim de utilização na indústria têxtil e somente em 1993 passou a ser utilizado como embalagens, principalmente para refrigerantes (ALMEIDA et al., 2013; JÚNIOR, 2010; PAUL; GOODMAN; KROSCHWITZ, 1985).

O PET é classificado como um polímero termoplástico que apresenta molécula linear estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino e o mais importante, comercialmente, na família dos poliésteres (KARAGIANNIDIS; STERGIOU; KARAYANNIDIS, 2008). Além disso, apresenta alta temperatura de fusão ($\sim 265^{\circ}\text{C}$) e estabilidade hidrolítica devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal (ABIPLAST, 2012; PAUL; GOODMAN; KROSCHWITZ, 1985), apresentando uma fórmula estrutural conforme apresentada na Figura 1.

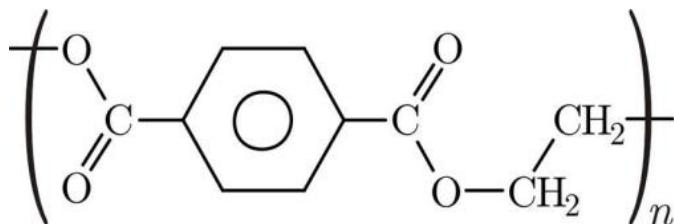


Figura 1: Estrutura química do PET

Fonte: Júnior (2010).

No Brasil, o consumo de materiais poliméricos tem crescido nos últimos anos, impulsionado pelo ramo da construção civil, indústrias de embalagens, alimentos e bebidas, e autopeças/automotivas (KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016). O segmento nacional de embalagens corresponde a 32% do mercado brasileiro de polímeros e a principal aplicação

do PET é na indústria de embalagens (71%) (ROMÃO, 2009). O crescimento do mercado e do consumo dos PETs, faz com que haja o aumento da presença do resíduos destes nos solos urbanos. O tempo de degradação dos polímeros é relativamente longo, sendo considerados os vilões ambientais, devido ao impacto ambiental causado (CASTRO, 2015). Os plásticos comumente usados não são biodegradáveis e que e apresentam resistência em se decompor em aterros ou no meio ambiente (BARNES et al., 2009).

De acordo com Sharma e colaboradores (2006), a água e o solo, são mais susceptíveis à contaminação devido aos descartes industriais tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos como os metais pesados. Estes metais caracterizam-se por apresentarem densidade acima de 5,0 g cm³, possui alta solubilidade na água e são extremamente tóxicos ao ser humano, ambiente e outros organismos (WANDERMUREM, 2016). Estes metais se acumulam nos organismos e não são removidos pelos processos tradicionais de tratamento tanto de água quanto de esgoto, não sendo biodegradáveis (CHEN et al., 2015; EL-SHERIF; FATHY; HANNA, 2013).

Neste contexto, o manganês e o ferro são microcontaminantes abundantes na crosta terrestre, encontrados juntos nas fontes tanto de águas superficiais como subterrâneas, nas suas formas: iônica, de complexos solúveis e de óxidos (GERKE; LITTLE; MAYNARD, 2016). O manganês é conhecido como um dos elementos mais abundante na superfície do nosso planeta, e um macronutriente crucial para o corpo humano (TAVLIERA et al., 2015). Pode ser encontrado em corpos hídricos tanto por ação natural, quanto por consequência de ações antrópicas, principalmente decorrentes do setor de mineração (ZAW, CHISWELL, 1999). Nas águas superficiais, o manganês ocorre tanto na forma dissolvida como suspensa, dependendo de fatores como pH, ânions presentes e potencial de oxirredução.

O Ministério da Saúde, por intermédio da Portaria nº 2914/2011, estabeleceu os padrões de potabilidade da água para consumo no Brasil, fixando o valor máximo permitido (VMP) na água tratada de 0,10 mg L⁻¹ de manganês (BRASIL, 2011). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores para padrões de lançamento de efluentes para os metais através da resolução 430/2011, com um VMP de 1,0 mg L⁻¹ de Mn²⁺ (CONAMA, 2011).

Para o tratamento de efluentes industriais existem vários métodos físico-químicos que podem ser utilizados, tais como: a coagulação, floculação, oxidação avançada, filtração por membranas, precipitação química e a adsorção. (YONG et al., 2016). No entanto, a adsorção é considerada um dos métodos mais promissores para a remoção de substâncias nocivas devido à simplicidade, baixo investimento, flexibilidade e alta eficiência em aplicações industriais (YONG et al., 2016). De acordo com Fonseca e colaboradores (2017), o PET pode ser utilizado como material adsorvente em função de seu amplo uso e abundância e que possui um elevado tempo de degradação.

Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de adsorção do PET (*in natura*) do íon metálico Mn²⁺ em solução aquosa por intermédio do estudo das variáveis:

pH, tempo de contato e massa do PET. Além disso, caracterizar o adsorvente por meio das técnicas de Ponto de Carga Zero (PCZ) e Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do material adsorvente

O PET foi obtido de garrafas de refrigerantes de cor verde em comércio localizado na cidade de Catalão- Goiás (Figura 2a). Estas foram submetidas ao processo de lavagem, secadas em temperatura ambiente e posteriormente cortadas (Figura 2b) e trituradas em liquidificador na presença de água por aproximadamente 20 min (Figura 3a). Em seguida, o PET foi filtrado e secado a temperatura ambiente e posteriormente separado em peneiras granulométricas,, sendo obtido maior quantidade do adsorvente com granulometria de 20 mesh. O material foi armazenado em frasco de polietileno para posterior utilização nas análises.

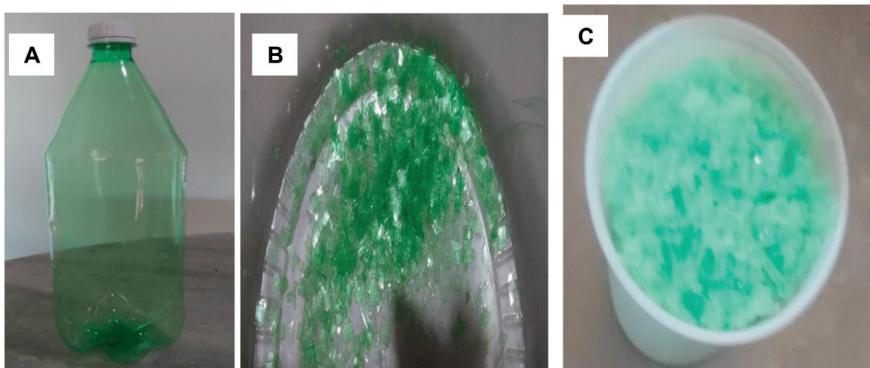


Figura 2: (a) Garrafa PET; (b) PET cortado e (c) PET triturado

Fonte: Os autores (2021).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do material adsorvente

3.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Com o intuito de investigar o desempenho do PET como adsorvente do cátion Mn^{2+} , considerando a influência do pH inicial da solução e suas alterações sobre os grupos funcionais (éster na cadeia principal, carbonila e anel aromático) presentes na superfície do material adsorvente determinou-se o PCZ. Segundo Marin e colaboradores (2015) a

caracterização dessas cargas é importante no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes, visto que a variação entre a quantidade de cargas positivas e negativas presentes na superfície do adsorvente e as existentes no adsorvato são importantes para garantir uma maior interação entre ambos evitando repulsão eletrostática. A faixa de pH em que as cargas superficiais do adsorventes são nulas é conhecida como PCZ.

O método utilizado para a determinação do PCZ é descrito por Regalbuto e Robles (2004) que consiste em misturar 20 mg de PET em 10 mL de água deionizada sob diferentes condições de pH inicial (de 1 a 11), que foram previamente ajustados com soluções 1,0 mol. L⁻¹ de HNO₃ e NaOH e que permanecem em repouso pelo período de 24h à temperatura ambiente sem agitação, com posterior medição do pH conforme Figura 3.

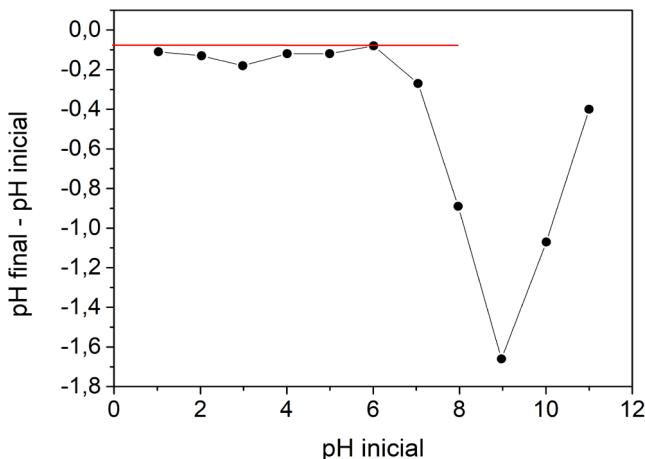


Figura 3: Ponto de Carga Zero do material adsorvente *in natura*

Fonte: Os autores (2021).

Observando o comportamento do PCZ do PET, determinou-se o valor de 5,98; em soluções com pH abaixo deste valor a tendência é a adsorção de ânions devido a presença de cargas positivas na superfície do material, e quando o pH da solução estiver acima do valor do pH obtido para o PCZ a superfície do material estará carregada negativamente favorecendo a adsorção de espécies catiônicas (DEOLIN et al., 2013). Ao comparar os resultados obtidos pelas análises de PCZ com aqueles obtidos durante a avaliação da influência do pH na adsorção observou-se que o melhor resultado de remoção do Mn²⁺ ocorreu quando o material adsorvente estava em contato com soluções de pH 7,0. Nesse valor de pH ocorre a predominância de cargas negativas na superfície do PET favorecendo a adsorção de espécies catiônicas como o Mn²⁺, corroborando com os resultados apresentados.

3.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT - IR)

Os grupos funcionais presentes no material adsorvente são os responsáveis pelas propriedades adsortivas. Com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes na superfície do PET realizou-se um estudo de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), conforme Figura 4.

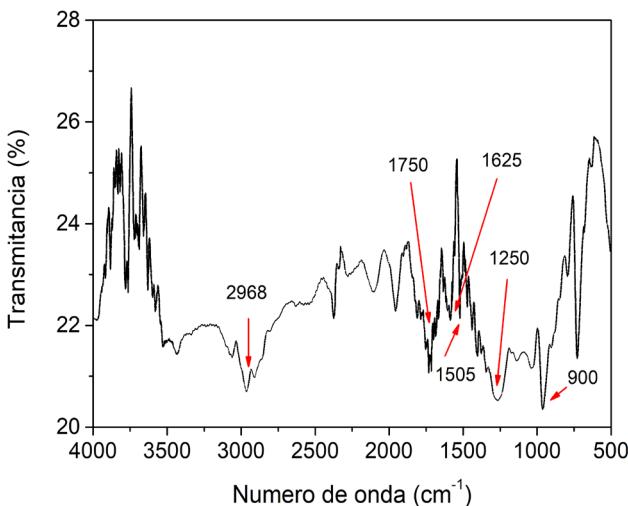


Figura 4: Espectro na região do FT - IR do adsorvente PET.

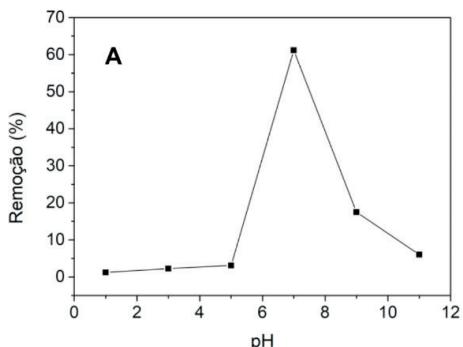
Fonte: Os autores (2020).

Em 2968 cm^{-1} verificou-se o estiramento característico de ligação C-H de carbono sp^3 . A banda em 1750 cm^{-1} representa o estiramento C = O da carbonila que compõe o grupo éster do PET. Os sinais entre 1750 e 1625 aproximadamente caracterizam os estiramentos de carbonilas não conjugadas de ésteres ou grupos carboxílicos (PAVIA et al., 2010). Identificou-se estiramentos característicos de C=C (carbono de ligação dupla deslocalizada de anel aromático) em 1505 cm^{-1} . Uma banda de deformação axial de éster aromático em 1250 cm^{-1} , e outra referente ao anel aromático para substituído em 900 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010). O grupo carboxílico quando ionizado é capaz de estabelecer interações eletrostáticas entre a carbonila presente no éster que faz parte da estrutura do PET (adsorvente) e o cátion de Mn^{+2} (adsorvato) favorecendo o processo de adsorção.

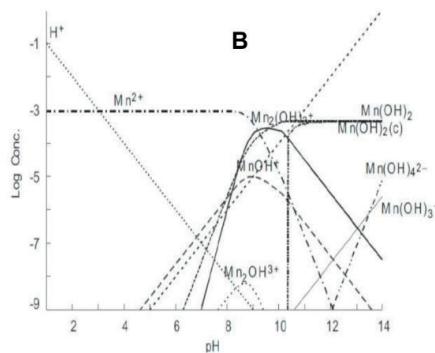
3.2 Experimentos de adsorção

3.2.1 Efeito do pH na adsorção

O pH interfere diretamente no processo de adsorção, uma vez que diferentes valores de pH da solução inicial são capazes de modificar as cargas na superfície dos adsorventes assim como influenciam no tipo de espécie do metal (NASCIMENTO et al., 2014). Para tanto, 20 mg do material adsorvente foram dispersos em 20 mL de solução de Mn^{2+} (1,0 mg L⁻¹) e avaliados em diferentes valores de pH (1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0) sob agitação a 20 rpm por 10 min. As soluções foram filtradas e levadas ao FAAS para determinação da concentração final do analito de interesse. Os valores de pHs avaliados foram previamente ajustados utilizando HCl e NaOH a 0,1 mol L⁻¹. Os resultados estão representados na Figura 5a e a distribuição das espécies de Manganês em função do pH estão na Figura 5b.



Fonte: Os autores (2020).



Fonte: Carmo (2014).

Figura 5: (a) Porcentagem de adsorção dos íons Mn^{2+} em função do pH, (b) Distribuição das espécies de $Mn^{(II)}$ em função do pH.

Pela Figura 5a, observa-se que o valor de pH que resultou em maior remoção (61,2%) foi obtido em 7. Em pH 9, observou-se uma brusca redução de adsorção (17,5%) e nos demais valores a adsorção foi inferior a 6,1%. O pH afeta a adsorção, bem como determina o grau de distribuição das espécies químicas presentes na solução. Tal situação é observada no gráfico de distribuição de espécies (Figura 5b), indicando que além das cargas presentes na superfície do adsorvente, ocorre a prevalência de uma determinada espécie do metal em determinado valor de pH da solução. (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH 7 favoreceu a remoção, visto que neste valor de pH os íons Mn^{2+} se encontram em maior quantidade. A redução na porcentagem de remoção do íon Mn^{2+} no pH 9, se deve ao fato da coexistência de duas espécies presentes na solução (o íon Mn^{2+} e na forma de hidróxidos [$Mn(OH)_2$, $Mn_2(OH)_3^{+}$, $MnOH^{+}$]). De acordo com o gráfico de distribuição das

espécies do manganês (Figura 3b) a espécie positiva que predomina em toda a faixa de pH até o pH 9 é o Mn^{2+} , o qual se apresenta em maior quantidade à medida em que o pH da solução diminui. Enquanto que em maiores valores de pH ocorre a precipitação na forma de hidróxidos, ocasionando a diminuição da adsorção de Mn^{2+} devido a redução da solubilidade das espécies de hidróxido de manganês (MACIEL, 2012; ROCHA; AFONSO, 2012).

3.2.2 Efeito do tempo de contato

O tempo de contato é um parâmetro que procura avaliar qual o melhor tempo de interação a ser utilizado entre o analito de interesse e o material adsorvente, a fim de se obter a melhor eficiência de adsorção no processo avaliado (YU *et al.*, 2013). O melhor tempo a ser considerado é aquele em que a capacidade máxima adsortiva ($Q_{\text{máx}}$) do adsorvato foi obtida pelo adsorvente nas condições de estudo, atingindo-se o tempo de equilíbrio (CHOUDHURY *et al.*, 2012).

A partir do melhor valor de pH (7,0), com uma massa de 20 mg do adsorvente (PET) e 20 mL de solução de Mn^{2+} (1 mg L⁻¹) realizou-se o estudo da influência do tempo de contato (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 180 e 240 min) sob agitação de 20 rpm (Figura 6). As soluções foram filtradas e posteriormente levadas ao FAAS para determinar a concentração final de Mn^{2+} .

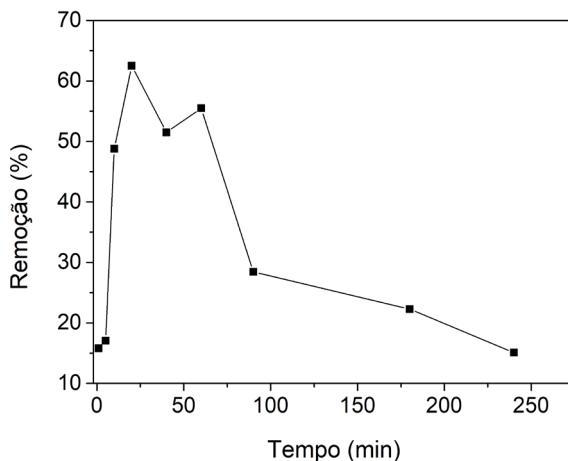


Figura 6: Influência do tempo de contato na adsorção de íons Mn^{2+} pelo adsorvente PET

Fonte: Os autores (2020).

Entre os intervalos de tempo avaliados nos processos de adsorção, o tempo de 20 min apresentou a melhor eficiência de remoção (61,5%) para os íons Mn^{2+} pelo material adsorvente. Nos demais intervalos de tempo, a eficiência de remoção foi inferior a 52%.

3.2.3 Efeitos da massa do adsorvente

A partir do melhor valor de pH (7,0) e do tempo de contato (20 min) avaliou-se o efeito da massa do adsorvente em diferentes valores (5,10, 15, 20, 40, 60 e 80 mg). O estudo da massa do adsorvente (Figura 7) é importante tanto do ponto de vista de economia do adsorvente, quanto do controle visando evitar o processo de dessorção o que implica na redução da eficiência de remoção (YI et al., 2002).

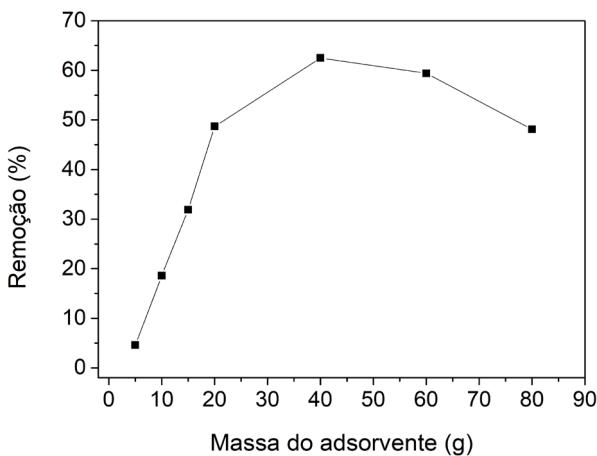


Figura 7: Relação entre porcentagens de adsorção com a massa de PET

Fonte: Os autores (2020).

Nota-se na figura 7, que a maior porcentagem de remoção é alcançada com a massa do adsorvente igual a 40,0 mg (62,5%). No entanto, o aumento da massa de adsorvente adicionada à solução, não torna a remoção do íon Mn^{2+} mais eficiente. A queda gradativa da adsorção pode estar relacionada com a saturação da superfície e/ou poros presentes no material de adsorção. Segundo Yin e colaboradores (2002), a presença de determinados grupos funcionais na superfície do material adsorvente tende a proporcionar uma adsorção rápida com tendência a saturação da superfície e dos sítios, diminuindo a adsorção mesmo na presença de maiores valores de massa.

4 | CONCLUSÕES

A metodologia possibilitou avaliar o PET como um possível material adsorvente do íon metálico Mn^{2+} . Os estudos de caracterização (PCZ e FT-IR) possibilitou conhecer a composição química do material adsorvente. O método desenvolvido e utilizado para a remoção do analito de interesse, demonstrou-se eficiente na concentração avaliada ($1,0\text{ mg L}^{-1}$) apresentando eficiência de remoção superior a 60%. O PET é um material de fácil

obtenção, possui baixo custo, demandou baixo consumo de reagentes de maior toxicidade.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, I. S. et al. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, n. 3, p. 83-90, 2013.

Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Perfil 2012. Disponível em:< <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> > . Acesso em: 15/05/2021.

BARNES, K.A. et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 364, p. 1985–1998, 2009.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em:<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12/05/2021.

CARMO, S. N. **Extração seletiva de Mn(II) utilizando sementes de *Moringa oleifera* como bioadsorvente**. 2014. 58f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

CASTRO, P. J. **Estudo do impacto da viscosidade intrínseca do PET reciclado pós consumo para uso em embalagens cosméticas**. São Paulo, 2015. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.

CHEN, H. et al. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 512–551, p. 143– 153, 2015.

CHOUDHURY, T. R. et al. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. **Journal of Environmental Science and Water Resources**, v. 1, n.6, p. 144-150, 2012.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Disponível em: http://www.simae.sc.gov.br/admin/arquivos_download/resolucao-conama-n-3572005.pdf Acesso em: 16 /05 /2021.

DEOLIN, M. H. S. et al. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. In: VIII EPCC, 2013, Maringá, PR. p. 1-4.

EL-SHERIF, I.Y.; FATHY, N. A.; HANNA, A. A. Removal of Mn (II) and Fe (II) ions From Aqueous solution using precipitation and adsorption Methods. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 9, n.1, p. 233-239, 2013.

FONSECA, A. D. et al. **Produção de carvão ativado a partir de pet residual para remoção de contaminantes orgânicos em efluentes**. ID 131- 3º Congresso Internacional RESAG. Belo Horizonte - MG, 2017.

GERKE, T. L.; LITTLE, B. J.; MAYNARD, B. J. Manganese deposition in drinking water distribution systems. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 184-193, 2016.

JÚNIOR, A. B. S. **Produção do Poli(Tereftalato de Etileno) Modificado com Glicerol e Derivados**. 2010. 87p. Tese de Mestrado. COPPE-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2010.

KARAGIANNIDIS, P. G., STERGIOU, A. C., KARAYANNIDIS, G. P. Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly (ethylene terephthalate) films. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1475-1486, 2008.

KOSCHEVIC, M. T.; BITTENCOURT, P. R. S. Meio ambiente e materiais poliméricos: Breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno (PET) e processos de degradação. **Revista Eletrônica Científica Inovação Tecnologia, Medianeira**, v. 2, n. 14, p. 60-80, 2016.

MACIEL, S. E. de L. **Avaliação da adsorção de manganês na zeólita sintética ZSM-5 antes e após a sua utilização como catalisador do craqueamento de petróleo**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

MARIN, P. et al. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. **ENGEVISTA**, V. 17, n. 1, p. 59-68, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária** p. 16-18, 255. Fortaleza-Ceará, 2014.

PAUL, D.; GOODMAN, I.; KROSCHWITZ, J. I. - Polyesters to Polypeptide Synthesis - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2 ed., v. 12, J.I. **Kroschwitz Ed.**, New York (1985).

PAVIA, D. L. et al. Introdução à Espectroscopia. Trad. 4º ed. norte-americana, **Cengage Learning**, 2010.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

ROCHA, R. A.; AFONSO, J. C. Elemento Químico: Manganês. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 2, p. 103-105 , 2012.

ROMÃO, W. **Metodologia para detectar a presença do pet reciclado em embalagens pet para alimentos**. Campinas, 2009. 119f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 299-305, 2006.

TAVLIEVA, M. P. Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 938-947, 2015.

WANDERMUREM, A.V. **Contaminação por metais pesados em água, sedimentos e peixes do Açu de Antas, Paraná/RN**. 2016. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2016.

YIN, S. et al. A new perspective on barking in dogs (*Canis familiaris*). **Journal of Comparative Psychology**, v. 116, n. 2, p. 189–193, 2002.

YONG, S. O. et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77-83, 2016.

YU, X. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 933-943, 2013.

ZAW, M.; CHISWELL, B. Iron and manganese dynamics in lake water. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1900-1910, 1999.

CAPÍTULO 5

ADSORÇÃO DO HORMÔNIO 17 β -ESTRADIOL EM CARVÃO ATIVADO DE OSSO BOVINO

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 04/08/2021

Ramiro Picoli Nippes

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/6778980188605524>

Paula Derksen Macruz

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/5257385347804148>

Fernando Henrique da Silva

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/3144160942453495>

Aline Domingues Gomes

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/6241863660560621>

Patricia Lacchi da Silva

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/4404103934386308>

Camila Pereira Giroto

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/3444781214744713>

Mauricio Khenaifes

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/9555654508537940>

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá-Paraná
<http://lattes.cnpq.br/1552509852504841>

RESUMO: O processo de adsorção é uma alternativa muito promissora para a remoção de compostos, chamados micropoluentes emergentes, como o hormônio 17 β -estradiol. Porém, para sua eficácia é necessário aplicar um adsorvente que tenha afinidade com o composto a ser removido. Dentre os adsorventes disponíveis, os carvões ativados têm ampla aplicação e uma gama de tipos de carvão ativado provenientes de diferentes matérias-primas. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a adsorção do hormônio estradiol em carvão ativado de osso bovino (CO). O CO apresentou características com predomínio de macroporos, caráter completamente amorfo, superfície irregular com presença de poros bem definidos, com altos teores de cálcio e fósforo e bandas que caracterizam a presença da estrutura de hidroxiapatita. A adsorção de estradiol no CO obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem com constante cinética $K = 0,3199 \text{ min}^{-1}$ e o modelo de Langmuir foi melhor ajustado aos dados experimentais com $q_{\text{máx}} = 0,004009 \text{ mg mg}^{-1}$. O processo de adsorção do estradiol no

carvão ósseo ativado foi extremamente eficiente, atingindo 99,9% de remoção.

PALAVRAS - CHAVE: Adsorção; hormônio; estradiol; carvão ativado; osso bovino.

ADSORPTION OF 17 β -ESTRADIOL HORMONE ON BOVINE BONE ACTIVATED CARBON

ABSTRACT: The adsorption process is a very promising alternative for removing compounds called emerging micro-pollutants, such as estradiol hormone. However, for its efficiency it is necessary to apply an adsorbent that has affinity with the compound to be removed. Among the available adsorbents activated charcoals have wide application and a wide range of activated charcoal types from the most varied raw materials. In this context, the objective of this study is to evaluate the adsorption of estradiol hormone in bone activated charcoal. Activated bone charcoal presented characteristics with predominance of macropores, completely amorphous character, an irregular surface with presence of well defined pores, with high levels of calcium and phosphorus and bands that characterize the presence of hydroxyapatite structure. The adsorption of estradiol in activated bone charcoal obeyed a pseudo first order kinetics with constant kinetic $k = 0.3199 \text{ min}^{-1}$ and the Langmuir model was better adjusted to the experimental data and $q_{\text{máx}} = 0.004009 \text{ mg mg}^{-1}$. The adsorption process of estradiol in activated bone charcoal was extremely efficient achieving 100% removal.

KEYWORDS: Adsorption; hormone; estradiol; activated charcoal; bovine bone.

1 | INTRODUÇÃO

A qualidade da água para consumo humano sempre foi uma preocupação latente na sociedade, dada a sua fundamental importância na manutenção da vida humana e de todos os seres vivos. A preocupação cresceu com a descoberta de que uma série de substâncias estava presente na água e que o efeito delas no meio ambiente poderia ter consequências perigosas para os seres vivos. Essas substâncias foram denominadas de micropoluentes emergentes (ME) (BESHA et al., 2017).

Dentre os MEs encontrados no meio ambiente, os hormônios sexuais, como o estradiol, são os mais preocupantes, devido a sua capacidade de interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução. Sendo conhecidos como desreguladores endócrinos (DEs) (BILA; DEZOTTI, 2007). A grande preocupação é que o tratamento convencional usado em estações de tratamento de efluentes não é eficiente na eliminação de DEs, como o 17 β -estradiol. Daí a necessidade de complementar o processo convencional com tratamentos eficientes e ecológicos (NIPPES; MACRUZ; NEVES OLSEN SCALIANTE, 2021).

Nesse contexto, o processo de adsorção tem se mostrado uma alternativa bastante promissora, devido a algumas vantagens de sua aplicação, como baixo custo, facilidade de operação, eficiência e não formação de subprodutos (PARK et al., 2016). Porém, para a remoção de um poluente é necessário aplicar um adsorvente que tenha afinidade com o composto. Como existe uma gama de adsorventes disponíveis obtidos a partir de uma

variedade de fontes de matéria-prima, como argilas, zeólitas, polímeros e carvão ativado de fontes vegetais, minerais e até animais produzidos a partir de ossos, é de extrema importância avaliar o desempenho de um adsorvente na remoção de MEs. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a adsorção do hormônio 17β -estradiol em carvão ativado de osso bovino.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O adsorvente utilizado neste trabalho é o carvão ativado de osso bovino produzido pela empresa Bonechar Carvão Ativado (Maringá-PR). O hormônio utilizado foi o 17β -estradiol da empresa Sigma com pureza $\geq 98\%$ e todos os experimentos foram realizados com água destilada. As leituras da concentração hormonal foram feitas em uma cubeta de quartzo no espectrofotômetro Shimadzu UV-vis.

2.2 Caracterização do adsorvente

O carbono ósseo ativado foi caracterizado por análise textural com isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A difração de raios-x da fonte de íons cobre 40 kV e 30 mA. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com 100 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em banho termostático com agitação. A cinética de adsorção foi realizada utilizando uma concentração fixa de contaminante (25 mg L^{-1}) e massa de CO (1,5 g) com retirada de amostra regular até atingir o equilíbrio. Para as isotermas, a concentração do hormônio variou de 0 a 25 mg L^{-1} e massa de 1,5 g de osso CO. Todos os testes foram realizados a $28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Adsorvente

Pela isoterma de adsorção/dessorção de N_2 presente na Figura 1, é possível observar que o carvão ativado ósseo apresentou uma distribuição de poros heterogênea, com predominância de macroporos e adsorção multicamadas. A área específica calculada pelo método BET foi de $113\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e tamanho médio dos poros de $17,73\text{ \AA}$ conforme Tabela 1. O valor da área específica obtido neste trabalho está de acordo com as especificações do fabricante de CO que é de $120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ calculada pelo método BET/ N_2 .

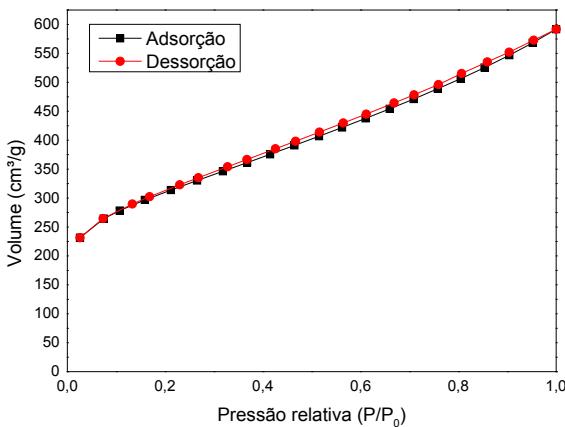


Figura 1 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K do CO.

Adsorvente	Área (m ² g ⁻¹)	Volume (cm ³ g ⁻¹)	Poro (Å)
CO	113	0,0609	17,73

Tabela 1 - Valores de área específica, volume e tamanho médio dos poros para CO.

A partir do difractograma do CO foi possível identificar um caráter completamente amorfó conforme mostrado na Figura 2. Esta característica indica que o tratamento térmico aplicado ao material para obtenção de carvão ativado pode não ter ocasionado a formação de um ordenamento dos planos, característica de materiais cristalinos. Isso também interferiu na ausência de picos de difração para compostos como os óxidos de cálcio e fósforo, característicos da matéria-prima empregada (WILSON; PULFORD; THOMAS, 2003).

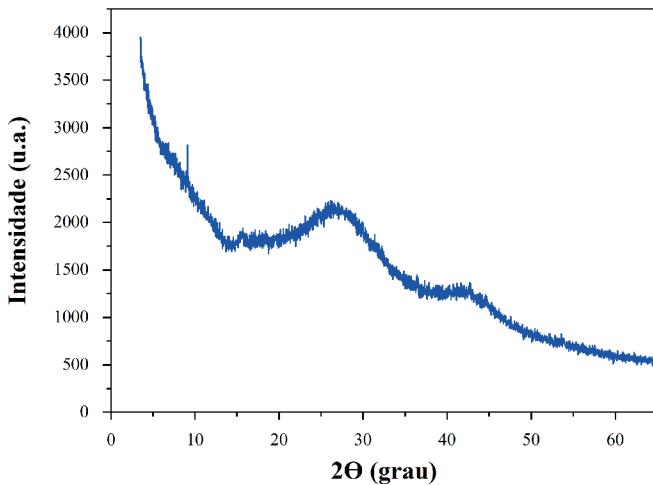


Figura 2 – Difratograma do carvão de osso bovino.

Pela micrografia para o CO foi possível observar uma superfície irregular com a presença de poros bem definidos como pode ser visto na Figura 3(a). Em relação à identificação de espécies químicas na superfície do carvão por EDS, foram encontrados teores elevados de cálcio e fósforo, o que está de acordo com a matéria-prima (osso) do carvão como pode ser visto na Figura 3(b).

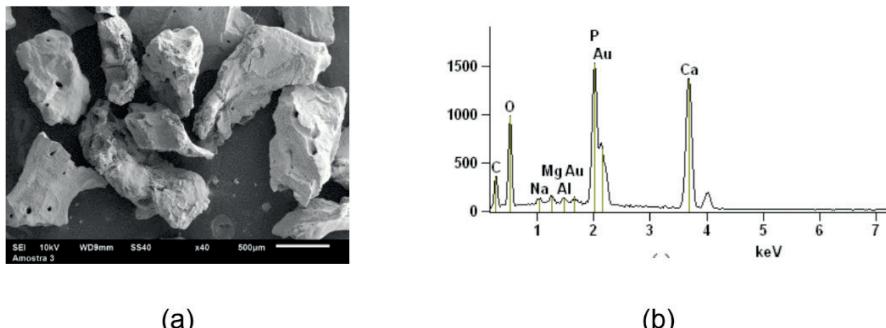


Figura 3 – (a) micrografia e (b) espectro de energia dispersiva para amostra de CO.

Na Figura 4 é possível visualizar o espectro de infravermelho do carvão ativado de osso. As principais bandas que caracterizam a presença da estrutura da hidroxiapatita no carvão ativado ósseo estão localizadas a 1030 cm^{-1} ($-\text{PO}_4^{3-}$) e 600 cm^{-1} (Ca^{2+}) (BENNETT; ABRAM, 1967; (CTAB; BAKHTIARI et al., 2014).

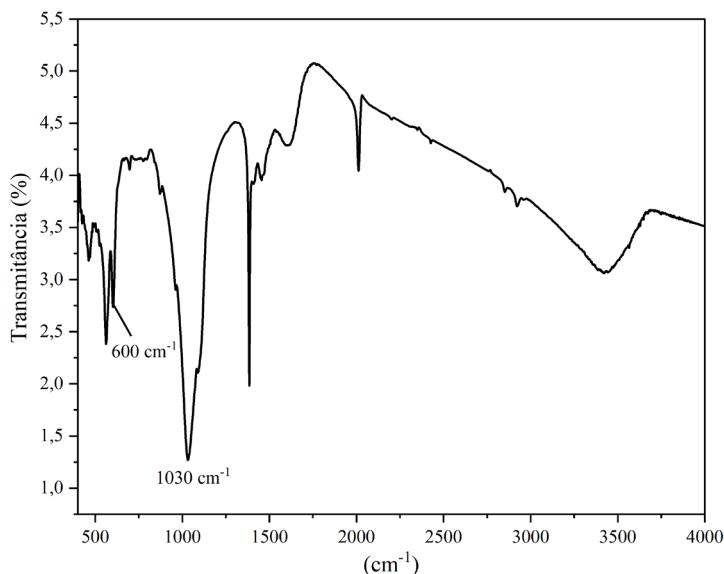


Figura 4 – Espectro de infravermelho da amostra de carvão de osso bovino.

3.2 Cinética de adsorção

Em relação à cinética de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem, que obteve o valor de R^2 mais próximo de 01, porém é possível afirmar que ambos os modelos são capazes de descrever o processo conforme mostrado na Figura 5. O valor da constante cinética para o modelo de pseudoprimeira ordem foi $K=0,3199 \text{ min}^{-1}$, como pode ser visto na Tabela 2. O equilíbrio foi alcançado após 40 minutos de adsorção. Esses resultados alcançados estão de acordo com a literatura, segundo Fuerhacker et al., 2001 a adsorção de 17β -estradiol em três tipos de carvão ativado atinge o equilíbrio após 50-180 min e o processo se aproximou mais de um mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem (FUERHACKER; DÜRAUER; JUNGBAUER, 2001).

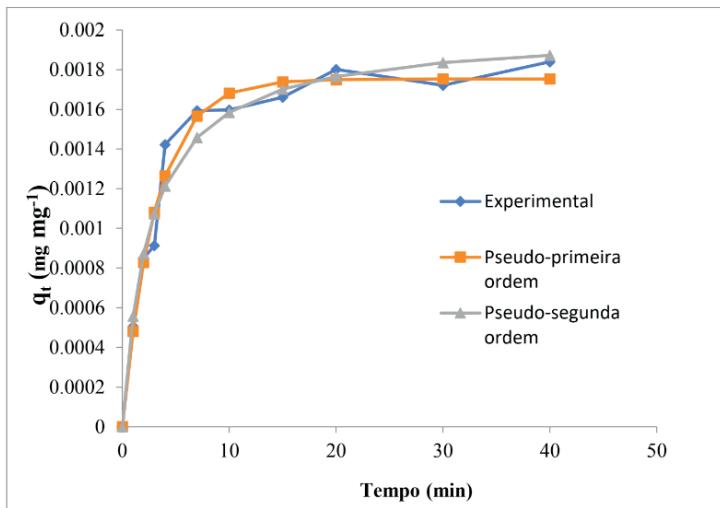


Figura 5 – Cinética de adsorção do 17β -estradiol em carvão ativado de osso bovino.

Modelo cinético	Constante cinética	R^2
Pseudo-primeira ordem	$0,3199 \text{ min}^{-1}$	0,9785
Pseudo-segunda ordem	$195,3818 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,9707

Tabela 2 - Parâmetros de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem de adsorção de estradiol em carvão ativado ósseo.

3.3 Isotermas de adsorção

Em relação à isoterma de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir com maior valor de R^2 , porém o modelo de Freundlich também se ajustou bem aos dados, como pode ser visto na Figura 6. A quantidade máxima adsorvida foi $q_{\text{máx}} = 0,004009 \text{ mg mg}^{-1}$. Em relação ao parâmetro isotérmico de Freundlich (n), o valor obtido foi maior que 1, indicativo de uma adsorção favorável com afinidade entre o 17β -estradiol e a superfície do carvão de osso. A forma da isoterma também indica adsorção favorável (DA SILVA et al., 2018).

A atuação do CO na remoção do 17β -estradiol foi extremamente eficiente, chegando a 99,9% de remoção em aproximadamente 40 minutos de adsorção. Esse resultado é superior ao alcançado por Fuerhack et al., 2001, que utilizou outro tipo de carvão ativado, diferente do empregado neste trabalho (FUERHACKER; DÜRAUER; JUNGBAUER, 2001). Foi possível observar, pela técnica de FTIR, a presença da matriz mineral de hidroxiapatita. Essa característica é o diferencial do carvão ativado ósseo utilizado neste trabalho. Uma matriz mineral de hidroxiapatita é uma rede cristalina que atua na adsorção e na troca iônica, em diversos compostos, tanto inorgânicos quanto orgânicos.

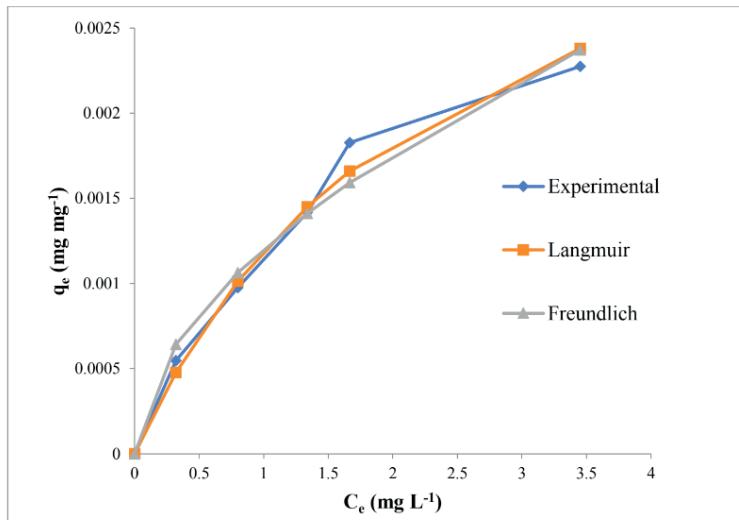


Figura 6 – Isoterma de adsorção do 17 β -estradiol em carvão ativado de osso bovino.

Modelo	Parâmetros	Valor
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg mg ⁻¹)	0,004009
	K_L (mg L ⁻¹)	0,423642
	R^2	0,986577
Freundlich	n	1,825140
	K_F ((mg.mg ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n})	0,001203
	R^2	0,976676

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção do 17 β -estradiol no carvão ativado de osso.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que o carvão ativado de osso bovino foi um excelente adsorvente para remoção do hormônio 17 β -estradiol atingindo um percentual de remoção de 99,9 % em 40 min de adsorção. O processo de adsorção se aproximou do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

BAKHTIARI, A. R. et al. Environment Asia. EnvironmentAsia, v. 7, n. 1, p. 104–111, 2014.

BENNETT, M. C.; ABRAM, J. C. Adsorption from solution on the carbon and hydroxyapatite components of bone char. Journal of Colloid And Interface Science, v. 23, n. 4, p. 513–521, 1967.

BESHA, A. T. et al. **Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 3, p. 2395–2414, 2017.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências.** Química Nova, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

DA SILVA, J. E. et al. **Study of kinetics and adsorption equilibrium employing chemically modified coconut shell for the removal of Pb(II) from synthetic bath.** Revista Virtual de Química, v. 10, n. 5, p. 1248–1262, 2018.

FUERHACKER, M.; DÜRAUER, A.; JUNGBAUER, A. **Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC).** Chemosphere, v. 44, n. 7, p. 1573–1579, 2001.

NIPPES, R. P.; MACRUZ, P. D.; NEVES OLSEN SCALIANTE, M. H. **Toxicity reduction of persistent pollutants through the photo-fenton process and radiation/H₂O₂ using different sources of radiation and neutral pH.** Journal of Environmental Management, v. 289, n. March, p. 112500, 2021.

PARK, J. H. et al. **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions.** Chemosphere, v. 142, p. 77–83, 2016.

WILSON, J. A.; PULFORD, I. D.; THOMAS, S. **Sorption of Cu and Zn by bone charcoal.** Environmental Geochemistry and Health, v. 25, n. 1, p. 51–56, 2003.

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO UV/H₂O₂ NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 13/04/2021

Nayra Fernandes Santos

Faculdade Vale do Cri caré
São Mateus- ES

<http://lattes.cnpq.br/3162258879693711>

Ana Beatriz Neves Brito

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Engenharias e Tecnologia
São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/3606604113019271>

Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Engenharias e Tecnologia
São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/6948945548186089>

RESUMO: A problemática de contaminação ambiental por agentes recalcitrantes tem crescido juntamente com o crescimento industrial, uma vez que tratamentos convencionais de efluentes, quando utilizados, não permitem a eliminação total do composto poluente. Uma alternativa eficiente para tratar estes resíduos resistentes é através de Processos Oxidativos Avançados (POA), que se baseiam, por meio da geração de espécies reativas altamente oxidantes e não seletivas, na oxidação total do poluente sem a consequente geração de lodos. Diante deste contexto, o presente trabalho avaliou a descoloração do corante Verde de Malaquita via oxidação fotoquímica pelo processo UV/

H₂O₂. Ensaios experimentais foram utilizados para investigar os efeitos dos parâmetros de concentração do Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) e do pH sobre a eficiência de descoloração. Os resultados obtidos ao tratar fotoquimicamente a solução corante a 20 mg.L⁻¹ com 60 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e em pH 7,0 apresentaram uma eficiência de descoloração superior a 95%. Os ensaios cinéticos confirmaram ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

PALAVRAS - CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Processo UV/H₂O₂, Verde de Malaquita.

EVALUATION OF THE USE OF UV / H₂O₂
IN THE DISCOLORATION OF MALACHITE
GREEN DYE

ABSTRACT: The problem of environmental contamination by recalcitrant agents has grown along with industrial growth, conventional effluent treatments, when used, do not allow the total elimination of the pollutant compound. An efficient alternative to treat these resistant residues is the use of Advanced Oxidation Processes (AOP), which are based, through the generation of highly oxidizing and non-selective reactive species, to the mineralization of contaminants products without the consequent problem of final disposal. In this context, the present study evaluated the decolourisation of Malachite Green dye in aqueous solution by photochemical oxidation UV/H₂O₂ process. Experimental tests were used to investigate the effects of Hydrogen Peroxide (H₂O₂) concentration and pH range on the efficiency of decolourization. The optimun results was obtained for dye solution at 20 mg.L⁻¹, H₂O₂

at 60 mg.L⁻¹ and pH 7,0 showed a decolourisation efficiency above 95%. The kinetic study confirmed to follow pseudo-first order kinetics rate law

KEYWORDS: *Oxidation Processes, UV/H₂O₂ Process, Malachite Green.*

1 | INTRODUÇÃO

A tendência industrial em busca por tecnologias alternativas de tratamento de efluentes é crescente, uma vez que, muitas vezes, o tratamento convencional apenas realiza a transferência de fase do contaminante, sem destruí-lo definitivamente, com o persistente problema de disposição final do lodo (1,2).

Dentre um grande número de métodos classificados sob a ampla definição de Processos Oxidativos Avançados (POA), estão os processos fotoquímicos. Estes se utilizam da combinação de agentes oxidantes sob a ação de radiação ionizante para a geração de espécies reativas altamente oxidativas e não seletivas, principalmente os radicais hidroxila, HO[•]. A proposta de processos fotoquímicos para decomposição de compostos orgânicos refratários teve início no final da década de 1960 e início da década de 1970, a fim de tratar e reduzir a poluição das águas, ao promover a oxidação destes a dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos (3,4). Desde então, esses processos têm sido amplamente aplicados para o tratamento de água e de diferentes tipos de efluentes industriais com resíduos recalcitrantes, cujos tratamentos físicos, químicos e biológicos convencionais não são capazes de remover (5).

Entre os resíduos industriais refratários presentes em efluentes, destacam-se os corantes sintéticos de indústria têxtil. Estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes esteja presente nos efluentes de tingimento durante o processamento têxtil (6).

A estrutura química altamente estável dos corantes os torna resistentes à degradação e não podem ser tratados por métodos convencionais, uma vez que, muitos corantes possuem elevada quantidade de carbonos aromáticos, tornando-os recalcitrantes para degradação biológica; possuem baixo peso molecular, o que dificulta a coagulação química; e possuem elevada solubilidade em água, prejudicando a adsorção em carbono ativado (7).

O corante Verde de Malaquita, catiônico com estrutura química da classe dos trifenilmetanos, é usado extensivamente no setor têxtil em processo de tingimento de couro, lã, seda, algodão, celulose e outras fibras (8). O uso de tal corante tem sido alvo de preocupações ambientais, uma vez que o mesmo possui alta toxicidade, é carcinogênico, é biorecalcitrante, possui difícil remoção, prejudicando, portanto, a biota aquática e a saúde humana (9).

Neste contexto, o presente estudo tem como o objetivo avaliar a eficiência do Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂, em escala de bancada, na descoloração do corante Verde de Malaquita, sob diferentes parâmetros experimentais, e, sob um parâmetro ótimo, analisar a cinética fotoquímica.

2 | EXPERIMENTAL

Materiais e Metodologia

A solução de Verde de Malaquita Oxalato (Neon), foi preparada com uma concentração inicial de 625 mg.L^{-1} do corante em água destilada e a partir desta obtiveram-se as soluções experimentais, todas a 20 mg.L^{-1} (10). O Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 30% v/v), fornecido pela ISOFAR, foi utilizado como fonte de espécies reativas de oxigênio. O Ácido Clorídrico (HCl) e o Hidróxido de Sódio (NaOH), fornecidos pela DINÂMICA, foram utilizados para o ajuste de pH a partir de soluções estoque a 0,1 M.

O reator fotoquímico (Figura 1) foi construído em escala de bancada, com um volume útil de 0,315 L, utilizando como fonte de radiação UV-C ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) uma lâmpada tubular de vapor de mercúrio de baixa pressão 8 W (OSRAM Puritec). O reator foi conectado a um reservatório para mistura reacional com um volume útil de 2 L, e uma bomba recirculava o efluente no sistema por uma vazão de $1,473 \pm 0,002 \text{ L.min}^{-1}$.

Os experimentos em sistema fotoquímico foram realizados para avaliar os efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio (20; 60; 100 e 120 mg.L^{-1}) e do pH (5,5; 6,0; 7,0; 8,0 e 8,5) sobre a eficiência de descoloração do corante Verde de Malaquita. A seleção amostral dos valores de concentração de peróxido de hidrogênio baseou-se nos estudos prévios de Mordishala e colaboradores (11).

O pH da solução corante foi ajustado imediatamente antes do início do ensaio, com auxílio de medidor de pH (MS TECNOPON mPA210). Durante os ensaios, o pH da solução corante não foi reajustado. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, em média de 25°C.

A descoloração das amostras foi analisada em função da diminuição da absorbância, medida em espectrofotômetro UV-Vis (LABNOVA UV-5100) em comprimento de onda de 616 nm. A curva de calibração (Figura 2), baseada na Lei de Lambert-Beer, foi estabelecida relacionando a concentração do corante Verde de Malaquita e a respectiva absorbância.

As alíquotas para o cálculo de cinética da degradação foram retiradas em intervalos regulares de tempo até 60 minutos, em triplicata.



Figura 1. Reator fotoquímico em escala de bancada.



Figura 2. Curva de calibração para determinação da concentração de Verde de Malaquita em solução

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Efeito da variação do pH e da concentração de H₂O₂ na fotodegradação do corante Verde de Malaquita.

A eficiência de degradação da solução corante Verde de Malaquita a 20 mg.L⁻¹ foi analisada sob diferentes valores de pH e de concentração de H₂O₂, conforme apresentado na tabela de planejamento experimental (Tabela 1), de acordo com uma matriz de planejamento de composto central de dois níveis 2k (-1 e +1), mais configuração estrela.

Experimento	pH	Concentração de H_2O_2 [mg.L ⁻¹]	x_1	x_2
1	6,0	20	-1	-1
2	6,0	100	-1	+1
3	8,0	20	+1	-1
4	8,0	100	+1	+1
5	7,0	60	0	0
6	7,0	60	0	0
7	7,0	60	0	0
8	5,5	60	-1,5	0
9	8,5	60	+1,5	0
10	7,0	0	0	-1,5
11	7,0	120	0	+1,5

Tabela 1. Planejamento de experimento para testes de descoloração oxidativa do Verde de Malaquita.

Os dados de eficiência (E) de degradação do corante de Verde de Malaquita foram medidos em termos de descoloração, calculados conforme a Equação 1, para um tempo de ensaio de 40 e 60 minutos, e os resultados apresentados na Figura 3.

$$E (\%) = 100 \cdot (1 - C_t/C_0) \quad (\text{Equação 1})$$

Em que, C_0 corresponde concentração inicial do corante no tempo zero de reação, sem o ajuste de pH e sem adição de H_2O_2 , e C_t corresponde a concentração do corante remanescente em um dado tempo reacional.

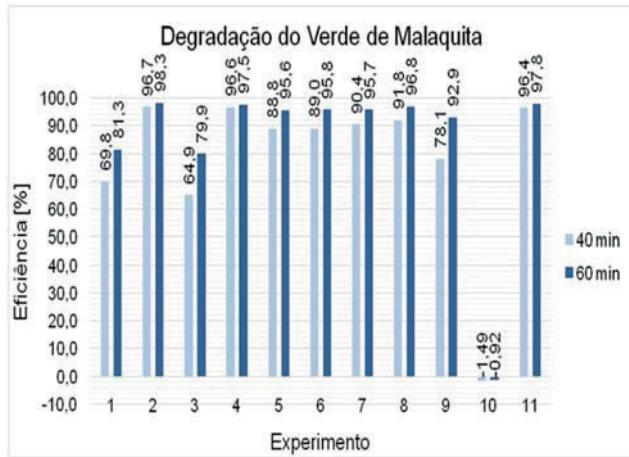


Figura 3. Gráfico da eficiência de degradação do corante Verde de Malaquita, após 40 e 60 minutos de ensaio sob diferentes valores de concentração de H_2O_2 e de pH

A fim de elaborar o modelo ajustado para a eficiência de descoloração do Verde de Malaquita em função do pH e da concentração de H_2O_2 após 60 minutos de degradação, excluiu-se o ensaio experimental de número 10 em que a concentração de H_2O_2 era nula. Assim, após submeter os ensaios à análise de variância (ANOVA) no aplicativo STATISTICA® foi obtido o valor de R^2 igual a 0,9836.

Para a obtenção do maior valor ajustado de R^2 , foi removido da ANOVA o termo de interação entre o pH e a concentração de H_2O_2 , visto que, para teste estatístico, não foi significativo perante o nível de significância de 95%, assim mantiveram-se os termos: intersecção; pH (termos linear e quadrático) e concentração de H_2O_2 (termos linear e quadrático). Obtendo- se, portanto, a seguinte equação quadrática para o modelo (Equação 2):

$$E60 (\%) = 50,7743 + 6,4621 \cdot \text{pH} - 0,5298 \cdot \text{pH}^2 + 0,6282 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,0034 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (\text{Equação 2})$$

A superfície ajustada para a equação é mostrada na Figura 4.

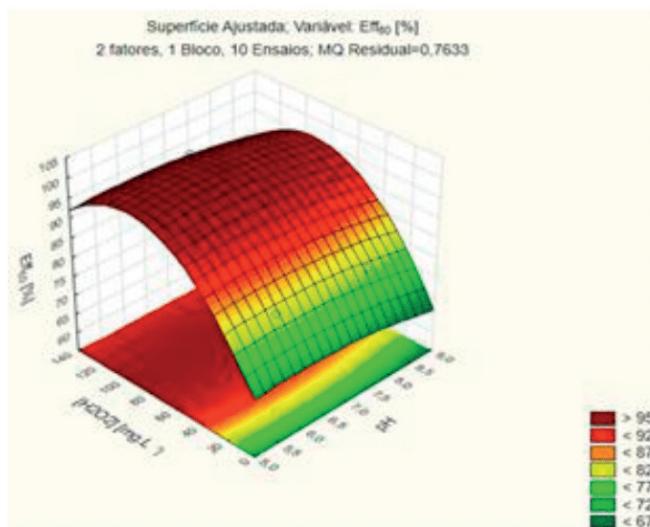


Figura 4. Superfície de resposta para os dados dos ensaios do planejamento de experimentos.

Na ausência do oxidante H_2O_2 (experimento 10) os efeitos de degradação do corante após 40 e 60 minutos de ensaio foram nulos, indicando que somente a radiação UV-C não contribuiu para a remoção de cor do Verde de Malaquita, ou seja, não ocorreu a fotólise direta do corante pela radiação UV-C.

O ensaio em que se utilizou apenas o H_2O_2 , na ausência de radiação UV-C, também não foi suficiente para a degradação do corante (dados não apresentados por não fazerem

parte do planejamento de experimentos), o que confirma que o baixo potencial de oxidação (E°) do H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$ volts) não favoreceu a reação de degradação da solução de Verde de Malaquita.

Contudo, nos ensaios em que houve a combinação do H_2O_2 com a radiação UV-C ocorreu a degradação do corante, devido à formação de espécies reativas de oxigênio, principalmente radicais $HO\bullet$ ($E^\circ = 2,80$ volts), geradas a partir da fotólise do H_2O_2 pela radiação UV-C (12).

Os ensaios confirmaram que a concentração de H_2O_2 presente em solução tem um papel importante sobre eficiência no processo de fotoxidação do Verde de Malaquita, uma vez que a eficiência na remoção de cor aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de H_2O_2 de 0 para 20 $mg\cdot L^{-1}$ e de 20 para 60 $mg\cdot L^{-1}$.

No entanto, a continuidade no aumento de concentração de H_2O_2 de 60 $mg\cdot L^{-1}$ para 100 e 120 $mg\cdot L^{-1}$ apresentou pouca diferença de aumento na eficiência de descoloração do corante após 60 minutos. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato do H_2O_2 também agir como um receptor de radicais HO^\bullet , formando outros radicais com menores valores de E° , como o radical superóxido (O_2^\bullet), cujo E° é igual a 0,94 volts, e o radical peridroxil (HO_2^\bullet), cujo E° é igual a 1,42 volts (7). Assim, se H_2O_2 estiver em excesso, a eficiência da reação fotoxidativa não aumentará proporcionalmente, ou até mesmo diminuirá (11,13,14). Fato este que pôde ser constado no gráfico de superfície do modelo estatístico (Figura 4), em que o aumento da concentração de H_2O_2 não foi acompanhado por uma resposta de descoloração crescente. Além deste inconveniente, o excesso de H_2O_2 gera um gasto econômico devido ao custo com o consumo desnecessário deste reagente químico oxidante, justificando uma análise prévia de concentração ideal de H_2O_2 para uma aplicação viável das reações fotoquímicas.

Apesar do efeito de interação entre o pH e a concentração de H_2O_2 não ter sido significativo no modelo experimental analisado, é conhecida a influência do pH tanto na estabilidade molecular do H_2O_2 , como na concentração do radical HO^\bullet , uma vez que, valores muito altos de pH favorecem a decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 , e valores muito baixos de pH carregam consigo a inclusão de bases conjugadas na solução, e estas tendem a reagir com o radical HO^\bullet , formando radicais iônicos inorgânicos de menor potencial oxidativo (15). De fato, nos ensaios cuja concentração de H_2O_2 eram iguais a 60 $mg\cdot L^{-1}$ (experimentos 5, 6, 7, 8 e 9), mas com diferentes valores de pH, observou-se que em pH mais elevado (experimento 9) a eficiência de degradação foi menor comparada aos ensaios em que os valores de pH eram mais baixos (experimentos 5, 6, 7 e 8).

E, comparando os ensaios experimentais 5, 6 e 7 (pH 7,0), com o ensaio 8 (pH 5,5), após 60 minutos, verificou-se que a eficiência de degradação foi relativamente similar em todos os quatro ensaios, independente do pH.

Graficamente, foi possível concluir que a eficiência ótima de descoloração encontrou-se em um valor de pH intermediário, próximo de 6,0, e em concentração de H_2O_2 maior do

que 80 e menor do que 100 mg.L⁻¹ (Figura 4).

Cinética da fotodegradação do corante Verde de Malaquita

Baseando-se nas observações supracitadas, realizaram-se os experimentos de cinética de degradação do Verde de Malaquita em concentração de H₂O₂ a 60 mg.L⁻¹ e em pH 7,0 (experimentos 5, 6 e 7), devido ao fato do rendimento de degradação nesses ensaios, após 60 minutos de reação, ter sido considerado significativo, uma vez que, mesmo sob menor concentração de H₂O₂, os valores de eficiência apresentaram- se similares aos ensaios realizados sob maiores concentrações deste agente oxidante (experimentos 2, 4 e 11).

A cinética de degradação do corante Verde de Malaquita pode ser expressa pela Equação 3.

$$r_C = dC/dt = - K \cdot C \cdot C_{HO\cdot} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que C é a concentração do corante; C_{HO·} é a concentração do radical HO·, K é a constante cinética e t o tempo de reação. No entanto, considerando a complexidade relacionada à determinação da concentração do radical HO·, que tem vida média curta e é bastante reativo, C_{HO·} pode ser considerada constante, ao se adotar um estado estacionário, sendo possível quando a concentração de H₂O₂ for alta (12,16). Assim, obtém-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 4).

$$r_C = dC/dt = - K' \cdot C \quad (\text{Equação 4})$$

A análise da cinética de degradação do Verde de Malaquita foi realizada com base na linearização dos dados de concentração do corante em intervalos de tempo regulares de 10 minutos até 60 minutos (Figura 5). A linearização dos dados de concentração confirmaram uma reação com cinética de pseudo-primeira ordem. Ao integrar a Equação 4, obteve- se a Equação 5, a mesma que deu origem à curva teórica representada na Figura 5.

$$\ln (C_t / C_0) = - K' \cdot t \quad (\text{Equação 5})$$

Em que C₀ é a concentração inicial do corante; C_t é a concentração do corante no tempo t, e K' é constante de velocidade aparente.

A constante de velocidade de descoloração calculado a partir dos dados obtidos foi K' = 0,067 min⁻¹ e o tempo necessário para reduzir a coloração do corante à metade do seu valor inicial, ou seja, o tempo de meia-vida, foi t_{1/2} = 10,34 min.

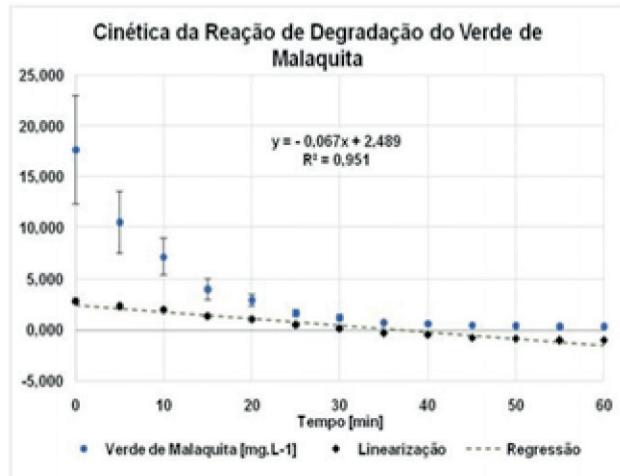


Figura 5. Dados de concentração para cálculo de cinética da reação de degradação do corante Verde de Malaquita.

Durante os ensaios de cinética, monitorou-se também o pH da solução (Figura 6). A diminuição do mesmo ao longo do processo pode ser interpretada como formação de ácidos orgânicos e inorgânicos, produtos da fotodegradação do corante verde de Malaquita (11).

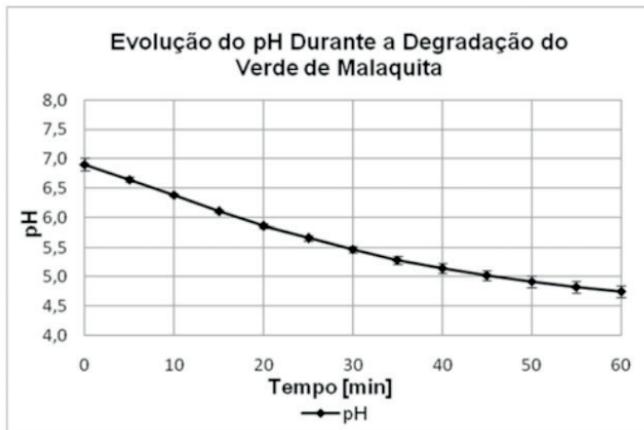


Figura 6. Dados de variação de pH durante a fotodegradação do corante Verde de Malaquita.

4 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados preliminares obtidos no desenvolvimento deste trabalho, permite-se concluir que o Processo Oxidativo Avançado UV/ H_2O_2 utilizando o reator em recirculação contínua, construído em escala de bancada, foi eficiente para remoção de cor em solução do corante recalcitrante Verde de Malaquita, inicialmente a 20 mg.L^{-1} . Resultados

promissores de descoloração (acima de 95%) foram observados sob concentração de H_2O_2 a 60 mg.L⁻¹ e em pH 7,0, após 60 minutos de fotodegradação.

O aumento da concentração de H_2O_2 de 0 para 20 mg.L⁻¹ e de 20 para 60 mg.L⁻¹ acarretaram no aumento de eficiência de descoloração da solução. No entanto, para valores acima destas concentrações não houve incremento na eficiência de descoloração, dispensando, portanto, gasto extra com o uso de elevadas concentrações de H_2O_2 .

Os resultados cinéticos confirmaram que o modelo de pseudo-primeira ordem está de acordo com os dados experimentais.

AGRADECIMENTOS

Aos professores coordenadores dos Laboratórios de Operações Unitárias, Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto, e de Processos Biotecnológicos, Dr^a. Laura Marina Pinotti, pela disponibilização de materiais e equipamentos para a realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- W.H. Glaze; J.W. Kang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1573-1580.
- S. Sharma; J.P. Ruparelia; M.L. Patel in Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat. **2011**.
- C.D. Bulla; E. Jr. Edgerley. *Jour. Water Pollution Control Federation*. **1968**, 40, 546-556.
- T. Matsuura; J.M. Smith. *AIChE Journal*. **1970**, 16, 1064-1071.
- Y. Deng; R. Zhao. *Curr Pollution Rep.* **2015**, 1, 167-176.
- M.C. Silva; A.D. Corrêa; J.A. Torres; M.T.S.P. Amorim. *Química Nova*. **2012**, 35 (5), 889-894.
- I. Arslan; I.A. Balcioglu; T. Tuhkanen. *Environmental Technolog*. **1999**, 20 (9), 921-931.
- D. Kaviani; M. Asadi; M.J. Khodabakshi; Z. Rezaei. *Arch Hyg Sci.* **2016**, 5(2), 75-84.
- A.R. Fischer; P. Werner; K.-U. Goss. *Chemosphere*. **2011**, 82, 210-214.
- B.H. Hameed; T.W. Lee. *Jour. of Hazardous Materials*. **2009**, 164, 468-472.
- N.; Mordinshahla; M.A. Behnajady. *Dyes and Pigments*. **2006**, 70, 54-59.
- J.C. Mierzwa; R. Rodrigues; C.S.C. Teixeira in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, S.C. Ameta; R. Ameta, Ed.; Elsevier, London, **2018**; Vol. 1, 13-48.
- O. Legrini; E. Oliveros; A.M. Braun. *Chemical. Rev.* **1993**, 83, 671-698.

F.V.F. Araújo; L. Yokoyama; L.A.C Teixeira. *Química Nova*. **2006**, 29(1), 11-14.

A. Aleboyeh; Y. Moussa; H. Aleboyeh. *Dyes and Pigment*. **2005**, 66, 129-134.

L. Núñez; A. García-Hortal; F. Torrades. *Dyes and Pigments*. **2007**, 75, 647-652.

CAPÍTULO 7

AVALIAÇÃO DO PÓ DA FIBRA DA CASCA DE COCO VERDE COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NATURAL DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/04/2021

Stéfany Saraiva Viana

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/5170059301984086>

Gabriel Abelha Carrijo Gonçalves

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/7024935986388318>

Lhaira Souza Barreto

Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/6181792853510077>

Miriam Sanae Tokumoto

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/1369361529712124>

Fernando Cotting

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte – MG

<http://lattes.cnpq.br/3373558974232568>

Vera Rosa Capelossi

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/0713486577039303>

RESUMO: Dentre as diversas técnicas que podem ser empregadas para diminuir o processo de degradação de materiais metálicos,

destaca-se o uso de inibidores de corrosão, que são substâncias que atuam nas reações de oxirredução que ocorrem na dupla camada elétrica do eletrodo. A procura de inibidores alternativos surgiu devido à necessidade de que tais compostos sejam biodegradáveis, menos nocivos e que, preferencialmente, sejam provenientes de fontes renováveis. Estes compostos geralmente são de baixo custo e apresentam eficiência de inibição de corrosão comparável ao de substâncias já usualmente utilizadas. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o pó da fibra da casca do coco verde (*Cocos nucifera L.*) como inibidor natural de corrosão em concentrações de 0,44 g.L⁻¹ a 1,77 g.L⁻¹ sobre o aço carbono AISI 1008 em meio de HCl 0,5mol.L⁻¹. A eficiência de inibição foi determinada por ensaios gravimétricos de perda de massa, enquanto que a resistência à corrosão foi avaliada utilizando-se tanto a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), quanto as curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP). Por fim, a análise morfológica do metal foi realizada por meio da microscopia óptica (MO). A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor no eletrólito, indicando que a máxima concentração avaliada (1,77 g.L⁻¹) foi a que apresentou a maior eficiência de inibição (90,5 %). Comportamento semelhante foi observado quanto a resistência à corrosão. Esta mesma concentração proporcionou maior proteção ao substrato conforme observado nos ensaios de EIE e nas análises das CPP, reduzindo ainda a quantidade de produto de corrosão, conforme evidenciado pela MO. O composto atuou tanto nas reações

anódicas quanto nas catódicas, permitindo a sua classificação como inibidor misto. Portanto, o pó da fibra da casca do coco verde pode atuar como inibidor natural de corrosão sobre o aço carbono AISI 1008 nas condições avaliadas.

PALAVRAS - CHAVE: Corrosão, Inibidor Natural, EIE, Ensaios Gravimétricos, Coco Verde.

EVALUATION OF GREEN COCONUT SHELL FIBER POWDER AS NATURAL CORROSION INHIBITOR ON CARBONSTEEL IN ACIDIC MEDIUM

ABSTRACT: The use of corrosion inhibitors is one of the most used technique to protect metallic materials against corrosion degradation. They are compounds that can act on the redox reactions that occur at the double layer of the electrode. Efforts have been made to investigate new eco-friendly compounds that can be used as corrosion inhibitor. These compounds are biodegradable, less harmful, low cost and obtained from renewable sources. Thus, this work aimed to evaluate the green coconut shell fiber powder (*Cocos nucifera L.*) as a natural corrosion inhibitor on AISI 1008 carbon steel in aqueous solution of HCl 0,5 mol.L⁻¹. The inhibition efficiency was obtained by gravimetric tests. The corrosion resistance was evaluated by both electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves (PPC). The surface morphology of the substrate was analyzed by optical microscope (OM). The inhibition efficiency increased as increasing the inhibitor's concentration. The maximum concentration evaluated (1.77 g.L⁻¹) reached the highest inhibition efficiency (90.5 %). This behavior was observed at the corrosion resistance analyses. The concentration of 1.77 g.L⁻¹ provided the greater corrosion protection by the EIS and PPC tests. A lesser amount of corrosion products was observed by the OM micrographs on the substrate surface when this compound was used. This compound acted in both anodic and cathodic reactions, being classified as mixed-type corrosion inhibitor. Therefore, the green coconut shell fiber powder can act as natural corrosion inhibitor on AISI 1008 carbon steel at these conditions evaluated.

KEYWORDS: Corrosion, Natural Inhibitor, EIS, Gravimetric Tests, Green Coconut.

1 | INTRODUÇÃO

As ligas de aço carbono são amplamente utilizadas em diversos setores (mercado automotivo, construção civil, implementos agrícolas e eletroeletrônicos no geral) devido a uma gama de características como boa resistência mecânica, excelente conformabilidade e soldabilidade atrelados a um baixo custo (SULAIMAN et al., 2019). Todavia este versátil material possui baixa resistência à corrosão na maioria dos meios em que é comumente empregado (CHIGONDO; CHIGONDO, 2016).

O fenômeno da corrosão é de ocorrência natural e está diretamente relacionado com a deterioração do metal devido a processos químicos ou eletroquímicos com ou sem esforços mecânicos envolvidos (WANG et al., 2019). Além dos impactos econômicos e artísticos/ históricos que são atribuídos ao fenômeno corrosivo (KOCH, 2017; SABA; QUIÑONES-BOLAÑOS; MARTÍNEZ BATISTA, 2019), o mesmo é considerado um dos principais fatores quanto à perda de segurança dos mais diversos equipamentos, ferramentas, edificações

e construções, podendo ocasionar sérios desastres (ALEF; BARIFCANI, 2020; NAM et al., 2018).

Um dos métodos de proteção contra o avanço da corrosão está relacionado ao uso de inibidores de corrosão(BARRETO et al., 2017, 2018; JESUS et al., 2020; SANTOS et al., 2020). Estes podem ser substâncias isoladas ou um conjunto de substâncias com ação sinérgica (LOTO, 2014; LOTO; LOTO, 2013) que quando adicionados em pequenas proporções possuem a capacidade de inibir ou retardar a interação do material com o meio onde o mesmo se encontra(ASAN; ASAN, 2020), elevando, desta forma, o tempo de vida útil do metal e a segurança operacional(NAM et al., 2018).

Nam et al. (2018) destacam que estas substâncias podem ser classificadas quanto a sua natureza química (inorgânica ou orgânica); comportamento (oxidantes ou não-oxidantes); e ainda quanto ao mecanismo de ação (inibidores catódicos, anódicos, mistos e ainda adsortivos). Geralmente os inibidores inorgânicos atuam tanto como inibidores catódicos quanto como anódicos. Já os orgânicos além de poderem atuar como inibidores catódicos e/ou anódicos, também são capazes de formar uma película adsorvida na superfície do material, tendo esta última classe de inibidores atraído especial atenção(SULAIMAN et al., 2019; UMOREN et al., 2019).

Estes compostos apresentam em sua constituição longas moléculas de hidrocarbonetos funcionalizadas, como diversos ácidos graxos, aminas orgânicas, flavonóides, polifosfatos e alcalóides com a presença abundante de heteroátomos (N, O e S) em sua cadeia molecular(SULAIMAN et al., 2019). Devido a essa estrutura, tais compostos podem facilmente serem adsorvidos na superfície do metal(JESUS et al., 2020; SANTOS et al., 2020). Como resultado desta interação, é observado a redução da taxa de corrosão deste material.

Muitos dos inibidores utilizados atualmente apresentam elevada toxicidade que podem resultar em problemas e riscos tanto ambientais quanto ao ser humano(LOTO et al., 2018). Assim, tem-se realizado diversos estudos pela comunidade científica com compostos oriundos de fontes naturais e renováveis que possam ser abundantes, biodegradáveis e apresentarem tanto baixo custo quanto baixa ou nula toxicidade(UMOREN et al., 2019). Dessa forma, o estudo de inibidores naturais de origem vegetal tem crescido nos últimos anos, com especial destaque aos inibidores naturais oriundos de resíduos agroindustriais(LOTO; LOTO, 2019; MOBIN; BASIK; ASLAM, 2019; POPOOLA, 2019) potentiodynamic polarization measurement (PDP).

Neste cenário, pode-se destacar o uso da fibra da casca do coco verde, fruto do coqueiro (*Cocos nucifera L.*), subproduto de fácil obtenção das regiões costeiras do Brasil. Devido a presença de moléculas com potencial antioxidantes, como a lignina e taninos, por exemplo, a fibra da casca do coco verde apresenta elevado potencial de uso como inibidor natural de corrosão(MOTHÉ; MIRANDA, 2009; UMOREN et al., 2012).

Assim, este trabalho visou avaliar o pó da fibra da casca do coco verde como

inibidor natural de corrosão sobre o aço carbono AISI 1008 em meio contendo HCl 0,5 mol.L⁻¹ por meio de técnicas gravimétricas e ensaios eletroquímicos que consistiram na análise da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e das curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP). Ao final, a morfologia do substrato foi analisada por microscopia óptica (MO).

2 | METODOLOGIA

Foi utilizado como substrato o aço carbono AISI 1008, tendo a sua superfície tratada com lixas d'água nas granulometrias de 80, 120, 320, 400, 500, 600 e 1200. Ao final do processo de lixamento, o substrato foi submetido a sucessivas lavagens (água destilada, acetona e etanol), sendo seco com corrente de ar quente e armazenado em dessecador de amostras.

O inibidor natural de corrosão foi obtido a partir da casca de cocos verdes oriundos da região litorânea do município de Ilhéus-BA, conforme esquema apresentado na Figura 01. O material particulado obtido após a peneira de 170 *mesh* denominou-se de pó da fibra da casca do coco verde.

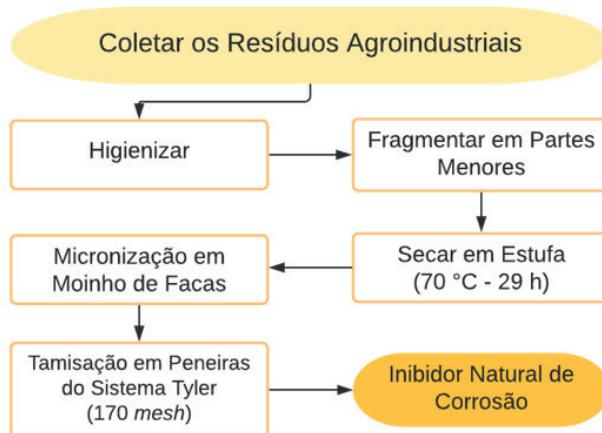


Figura 01 – Esquema de preparo do pó a ser utilizado como inibidor natural de corrosão a partir dos resíduos agroindustriais.

Os ensaios gravimétricos de perda de massa foram realizados em conformidade com a norma ASTM G1. Os ensaios consistiram na imersão do substrato em solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença do inibidor de corrosão. As concentrações estudadas de inibidor de corrosão foram: 0,44g.L⁻¹, 1,11 g.L⁻¹ e 1,77g.L⁻¹. Os substratos ficaram imersos pelo período de 2 h, tendo sido realizado em triplicata para cada condição avaliada. Salienta-se que as amostras foram pesadas antes e após o ensaio em balança

analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciómetro/galvanostato PGSTAT302N da Metrohm Autolab controlado pelo software NOVA 1.11. O sistema consistiu em um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat, um contra eletrodo de titânio revestido com ródio, e como eletrodo de trabalho foi utilizado o aço carbono AISI 1008, com área exposta de 1 cm^2 . Os ensaios foram realizados em triplicata, a uma temperatura de 25°C , em sistema não agitado e não aerado, empregando como eletrólito a solução aquosa de $\text{HCl} 0,5\text{ mol.L}^{-1}$, na presença e na ausência do inibidor de corrosão.

Inicialmente foi realizada a determinação do potencial de circuito aberto (E_{CA}) por 90 min, para verificar a estabilização do potencial de corrosão. Em seguida, obteve-se as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando o intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos.década $^{-1}$ e amplitude de 10 mV em relação ao E_{CA} . Por fim, as curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP) foram obtidas no intervalo de sobretensão em relação E_{CA} de -30 mV a +250 mV (ramo anódico) e de -250 mV a +30 mV (ramo catódico), com velocidade de varredura igual a $0,5\text{ mV.s}^{-1}$.

A superfície do aço carbono AISI 1008 foi avaliada por microscopia óptica (MO) com auxílio de estereomicroscópio Leica S9, controlado pelo software Leica Application Suite. O substrato foi analisado antes e após a imersão no eletrólito, na ausência e na presença do inibidor natural de corrosão na melhor condição identificada pelos ensaios gravimétricos e eletroquímicos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise dos Ensaios Gravimétricos

Os resultados apresentados na Tabela 01 foram calculados utilizando os dados obtidos por meio do ensaio de perda de massa. A taxa de corrosão, C_t , foi determinada por meio da Equação 01, onde m_i e m_f tratam-se da variação da massa do substrato (g), S trata-se da área do substrato exposta ao eletrólito (cm^2) e t é o tempo de exposição do substrato (s).

$$C_t = \frac{m_i - m_f}{S \cdot t} \quad \text{Equação 01}$$

Empregando a taxa de corrosão determinada previamente foi possível calcular a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , por meio da Equação 02, onde leva-se em consideração a constante de Faraday ($F = 96485,33\text{ s.A.mol}^{-1}$) e o equivalente gramade metal ($Eq_{\text{metal}} = 27,93\text{ g}$), considerando o do Fe.

$$i_{\text{corr}} = \frac{C_t \cdot F}{Eq_{\text{metal}}} \quad \text{Equação 02}$$

A taxa de corrosão também pode ser empregada para se determinar a eficiência de inibição de um determinado composto, η , por meio da Equação 03, onde leva-se em consideração a taxa de corrosão na ausência do inibidor, C_{t_0} , e na presença do inibidor, C_{t_i} .

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{t_i}}{C_{t_0}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 03}$$

Concentração do Inibidor Natural de Corrosão (g.L ⁻¹)	$C_t \times 10^{-6}$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	i_{Corr} (A.cm ²)	η (%)
Branco	278,4	0,096	-
0,44	5,9	0,020	78,9
1,11	3,4	0,012	87,9
1,77	2,6	0,009	90,5

Tabela 01 –Taxa de corrosão (C_t), densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}) e eficiência de inibição (η) calculados por meio dos ensaios gravimétricos para o aço carbono AISI 1008 após 2 h de imersão solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença do pó da fibra da casca do coco verde como inibidor natural de corrosão.

Avaliando os dados apresentados na Tabela 01, observa-se que a presença do pó da fibra da casca do coco verde no eletrólito promoveu a redução da taxa de corrosão e da densidade de corrente de corrosão a medida em que se aumentou a concentração do mesmo na solução. Portanto, o aumento da concentração do inibidor no meio promoveu o aumento da eficiência de inibição.

Os inibidores naturais de corrosão adsorvem-se nos sítios ativos do substrato dificultando as reações de troca de elétrons em sua superfície, bloqueando, assim, os sítios eletroquimicamente ativos (NAM et al., 2018; SANTOS et al., 2020). Desta forma, o aumento da concentração destes compostos tende a aumentar a taxa de sítios não disponíveis até o ponto de saturação.

3.2 Análise dos Ensaios Eletroquímicos

3.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A partir da análise dos resultados apresentados no diagrama de Nyquist (Figura 02a), observa-se que a presença do pó da fibra do coco verde no meio não modificou o mecanismo de corrosão do substrato, tendo apresentado o mesmo perfil de curva na situação em que tal composto não estava presente(MOBIN; BASIK; ASLAM, 2019). Nota-se que à medida que se aumentou a concentração do inibidor natural de corrosão, o diâmetro do semiarco capacitivo também aumentou, sendo este o comportamento usualmente reportado para os inibidores provenientes de plantas e resíduos biodegradáveis (BARRETO et al., 2017, 2018; JESUS et al., 2020).

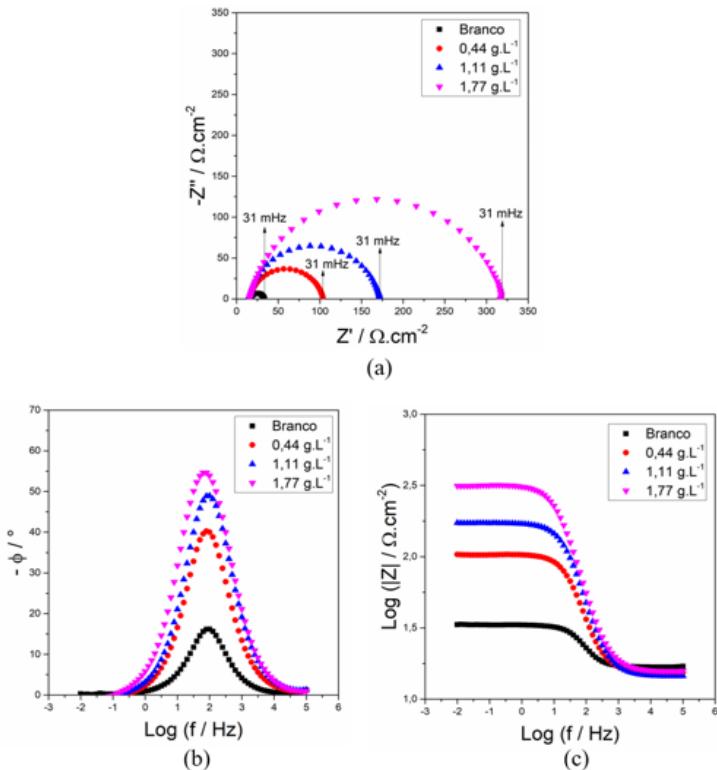


Figura 02 – Diagramas de EIE obtidos após 90 min de imersão em HCl 0,5 mol.L⁻¹ para o aço carbono AISI 1008 na presença e na ausência do pó da fibra da casca do coco verde em diferentes concentrações, sendo (a) diagrama de Nyquist; (b) diagrama de Bode contendo o ângulo de fase; e (c) o diagrama de Bode contendo o logaritmo do módulo de impedância.

Tal comportamento indica que a presença deste composto no meio promoveu o aumento da proteção do metal frente aos fenômenos corrosivos. Corroborando com os resultados expostos nos ensaios gravimétricos, a máxima resistência à corrosão foi obtida na concentração de 1,77 g.L⁻¹ do pó da fibra da casca do coco verde, sendo ainda mais evidente ao se analisar o diagrama de Bode contendo o logaritmo do módulo de impedância (Figura 02c).

Destaca-se por meio do diagrama de Bode contendo o ângulo de fase (Figura 02b) a presença de uma única constante de tempo. Desta forma, o processo interfacial é controlado por meio da transferência de carga tanto na ausência quanto na presença do composto. Assim, o mecanismo de proteção promovido pelo pó da fibra do coco verde é devido ao bloqueio dos sítios eletroquimicamente ativos, dificultando a troca de elétrons entre a superfície do metal e o meio (SANTOS et al., 2020), resultando, desta forma, no aumento do ângulo de fase com o aumento da concentração deste inibidor natural de corrosão.

3.2.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas (CPP)

Estão presentes na Figura 03 tanto o ramo catódico quanto o ramo anódico na ausência e na presença do pó da fibra da casca do coco verde em diferentes concentrações. Destaca-se que, de modo análogo ao reportado nos ensaios da EIE, a presença do inibidor no meio não promoveu mudança no perfil da curva obtida, indicando que não houve alteração quanto ao mecanismo de corrosão do aço carbono AISI 1008. No entanto, a presença do inibidor promoveu o deslocamento tanto do ramo catódico quanto do ramo anódico das curvas de polarização para valores de potencial, no geral, menos negativos, sugerindo que os mesmos reduziram a atividade corrosiva do substrato.

As densidades de corrente de corrosão tanto no ramo anódico quanto no ramo catódico também sofrerem redução quando se compara o aço AISI 1008 na presença e na ausência do pó da fibra da casca do coco verde, sendo possível estabelecer a diminuição da mesma com o aumento da concentração do inibidor. Desta forma, torna-se plausível considerar que a presença do inibidor no meio tende a inibir tanto as reações anódicas de dissolução do substrato, quanto as reações catódicas de evolução de hidrogênio, permitindo a classificação do pó da fibra do coco verde como um inibidor misto. Tal comportamento é comumente reportado para outros inibidores provenientes de plantas ou de resíduos agroindustriais (JESUS et al., 2020; MOBIN; BASIK; ASLAM, 2019; SANTOS et al., 2020).

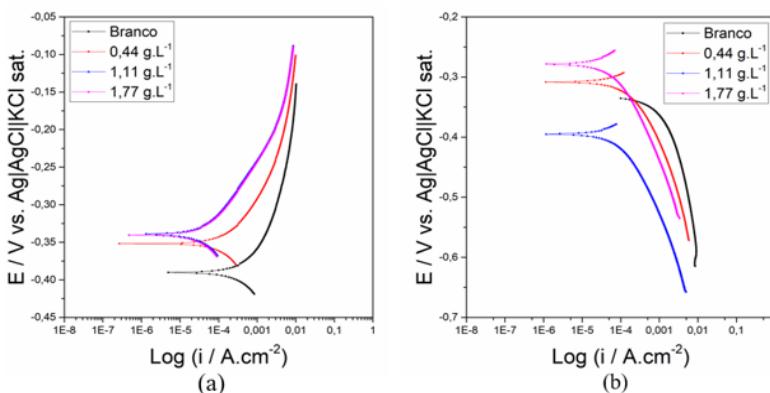


Figura 03 – Curvas de Polarização Potenciodinâmicas obtidas após 105 min de imersão em HCl 0,5 mol.L⁻¹ para o aço AISI 1008 na presença e na ausência do pó da fibra da casca do coco verde em diferentes concentrações, sendo (a) o ramo anódico; (b) o ramo catódico.

Salienta-se que a diminuição da densidade de corrente de corrosão tanto anódica quanto catódica pode ser atribuída à adsorção de moléculas liberadas do inibidor nos sítios eletroquimicamente ativos do substrato (SANTOS et al., 2020). A fibra do coco verde possui em sua constituição majoritariamente moléculas de celulose, hemicelulose e lignina (MOTHÉ; MIRANDA, 2009). As mesmas são longas cadeias de hidrocarbonetos cílicos

que apresentam em sua constituição o oxigênio como principal heteroátomo presente, conferindo potencial antioxidante às moléculas (GUILHEN et al., 2017).

3.3 Análise da Morfológica

A análise morfológica foi realizada utilizando o microscópio óptico (MO), estando presente na Figura 04 o aço carbono AISI 1008 antes e após a imersão em solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ por 2 h na ausência e na presença do pó da fibra da casca do coco verde na concentração do inibidor na melhor condição identificada (1,77 g.L⁻¹). Salienta-se que alguns pontos indicativos da degradação proveniente da corrosão estão indicados nas próprias micrografias.

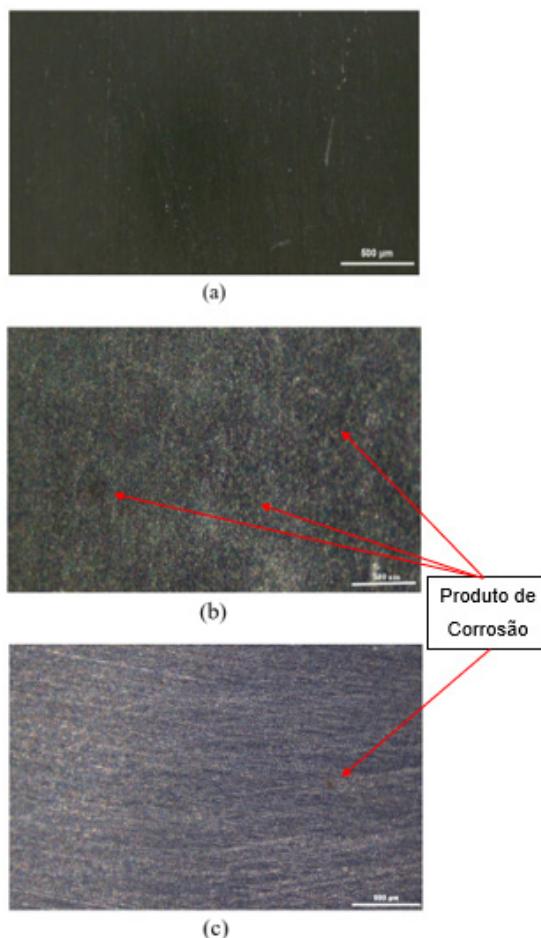


Figura 04 – Micrografias com 50x (escala de 500 µm) de ampliação obtidas via Microscopia Óptica (MO), sendo (a) o aço AISI 1008 antes da imersão; (b) o aço AISI 1008 após 2 h imersão em solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência do pó da fibra da casca do coco verde; e (c) o aço AISI 1008 após 2 h de imersão em solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ na presença de 1,77 g.L⁻¹ do pó da fibra da casca do coco verde.

Por meio das micrografias é evidente a presença de alguns riscos na superfície que são devidos à abrasão das lixas utilizadas no tratamento da superfície do substrato (Figura 04a). Ao se avaliar o substrato após imersão na ausência do inibidor é observada a corrosão generalizada devido ao ataque ácido. A presença dos óxidos decorrentes da corrosão do substrato tornou a superfície com maior rugosidade (Figura 04b). No entanto, a proteção do aço AISI 1008 conferida pelo inibidor foi notada. Ao se utilizar o inibidor em sua melhor concentração identificada anteriormente, o substrato aparenta, ao final do ensaio, ter menor rugosidade e aspereza superficial, indicando menor formação de produtos de corrosão (Figura 04c).

4 | CONCLUSÕES

A resistência à corrosão do aço AISI 1008 aumentou com o aumento da concentração do pó da fibra da casca do coco verde, indicando que o mesmo pode ser utilizado como inibidor natural de corrosão sobre o aço carbono. A concentração de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ foi a que apresentou a maior eficiência de inibição (90,5 %), como também a maior resistência à corrosão tanto nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) quanto na análise das curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP) decorrente da redução da densidade de corrente de corrosão tanto anódica quanto catódica, o que permite a classificação deste inibidor natural de corrosão como do tipo misto. Também foi observada a proteção do aço carbono AISI 1008 por meio de micrografias provenientes da microscopia óptica (MO), onde menor quantidade de produtos de corrosão foram observados no substrato exposto em ambiente ácido contendo $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ do pó da fibra da casca do coco verde.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPESB pelas bolsas de iniciação científica e mestrado, como também à PROPP/UESC pelo auxílio financeiro; à Usiminas S.A. pelo fornecimento do aço AISI 1008; ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Santa Cruz (CME/UESC, BA, BR) pelas análises de Microscopia Óptica; e ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Estadual de Santa Cruz (LAMMA/UESC, BA, BR) pelo suporte, insumos e equipamentos que possibilitaram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALEF, K.; BARIFCANI, A. **Effect of N-methyl-diethanolamine and film forming corrosion inhibitor on gas hydrate, and empirical modeling for degradation.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 184, n. September 2019, p. 106522, 2020.
- ASAN, G.; ASAN, A. **Inhibitor effect of nicotinamide on corrosion of aluminum.** Journal of Molecular Structure, v. 1201, 2020.
- BARRETO, L. S. et al. **Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.
- BARRETO, L. S. et al. **Study and Assessment of the Efficiency of the Cocoa Bark Extracted from the Theobroma Cacao as an Inhibitor of the Corrosion of Carbon Steel in Substitution of Benzotriazole.** Materials Research, v. 21, n. 1, p. 1–9, 30 nov. 2018.
- CHIGONDO, M.; CHIGONDO, F. **Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview.** Journal of Chemistry, v. 2016, p. 1–7, 2016.
- GUILHEN, A. et al. **High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant.** Journal of Applied Polymer Science, v. 45219, p. 1–10, 2017.
- JESUS, M. E. S. DE et al. **Evaluation of Efficiency of Avocado Seed Powder (*Persea Americana*) As a Corrosion Inhibitor in Sae 1008 Carbon Steel in Acidic Medium.** Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 10, p. 77197–77215, 2020.
- KOCH, G. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission.** 1st Editio ed. Cambridge, MA, USA: Elsevier, 2017.
- LOTO, C. A. **Synergism of *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel.** Research on Chemical Intermediates, v. 40, n. 5, p. 1799–1813, 2014.
- LOTO, C. A.; LOTO, R. T. **Effect of dextrin and thiourea additives on the zinc electroplated mild steel in acid chloride solution.** International Journal of Electrochemical Science, v. 8, n. 12, p. 12434–12450, 2013.
- LOTO, C. A.; LOTO, R. T. **Inhibition and Adsorption Effects of *Lavandula* and *Ricinus communis* Oils on Mild Steel Corrosion in H₂SO₄.** Journal of Chemical Technology and Metallurgy, v. 54, n. 6, p. 1352–1360, 2019.
- LOTO, R. T. et al. **Synergistic effect of benzonitrile and benzothiazole on the corrosion inhibition of 316 stainless steel in 6m hcl solution.** Minerals, Metals and Materials Series, v. Part F12, p. 901–908, 2018.
- MOBIN, M.; BASIK, M.; ASLAM, J. **Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl.** Measurement: Journal of the International Measurement Confederation, v. 134, p. 595–605, 2019.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. **Characterization of Sugarcane and Coconut Fibers by Thermal Analysis and FTIR.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, p. 661–665, 2009.

NAM, N. D. et al. **A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 91, p. 556–569, 2018.

POPOOLA, L. T. **Progress on pharmaceutical drugs, plant extracts and ionic liquids as corrosion inhibitors.** Heliyon, v. 5, n. 2, p. e01143, 2019.

SABA, M.; QUIÑONES-BOLAÑOS, E. E.; MARTÍNEZ BATISTA, H. F. **Impact of environmental factors on the deterioration of the Wall of Cartagena de Indias.** Journal of Cultural Heritage, v. 39, p. 305–313, 2019.

SANTOS, A. M. et al. **Evaluation of Palm Kernel Cake Powder (*Elaeis guineensis* Jacq.) as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media.** Metals and Materials International, n. 0123456789, 18 jan. 2020.

SULAIMAN, K. O. et al. **Understanding the corrosion inhibition of mild steel by selected green compounds using chemical quantum based assessments and molecular dynamics simulations.** Journal of Molecular Liquids, v. 279, p. 342–350, 2019.

UMOREN, S. A. et al. **Coconut coir dust extract: A novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions.** Green Chemistry Letters and Reviews, v. 5, n. 3, p. 303–313, 2012.

UMOREN, S. A. et al. **A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 76, p. 91-115, 2019.

WANG, C. et al. **Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion.** Journal of Cleaner Production, v. 238, p. 117823, 2019.

CAPÍTULO 8

APLICAÇÃO DE FILMES DE SILANO VS/GPTMS MODIFICADOS COM O CAROÇO DO ABACATE PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/04/2021

Luís Gustavo Costa Nimo Santos

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/0958114582921870>

Nayara Maria Santos de Almeida

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/8726476604358613>

Franco Dani Rico Amado

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/3437088948218191>

Fernando Cotting

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte - MG

<http://lattes.cnpq.br/3373558974232568>

Isabella Pacifico Aquino

Fundação Educacional Inaciana Padre Saboia
de Medeiros

São Bernardo do Campo – SP
<http://lattes.cnpq.br/7110789474734080>

Vera Rosa Capelossi

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus - BA

<http://lattes.cnpq.br/0713486577039303>

RESUMO: O aço galvanizado é bastante utilizado pela indústria da linha branca e automotiva. Para obtenção de maior durabilidade e resistência, a superfície do aço galvanizado é comumente submetida a processos de pré-tratamento, como a cromatização e fosfatização, que são responsáveis por danos ambientais e à saúde humana. Dessa forma, estuda-se modos alternativos para mitigação de tais problemas. Os silanos são moléculas organofuncionais capazes de unir superfícies orgânicas e inorgânicas e têm apresentado resultados promissores para mitigação da corrosão em superfícies metálicas. De forma similar, a pesquisa com inibidores verdes utilizando pó e extrato de frutos e resíduos vegetais também vem ganhando notoriedade por não serem tóxicos e apresentarem compostos orgânicos capazes de minimizar os processos corrosivos. Desta maneira, unindo as duas vertentes, o objetivo desta pesquisa é avaliar qual metodologia de produção do filme híbrido dos silanos viniltriotosilano (VS) e 3-(gliciloxipropil) trimetoxissilano (GPTMS) modificados com o pó do caroço de abacate pode proporcionar uma melhor resistência à corrosão em meio salino. As análises eletroquímicas feitas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram uma incompatibilidade entre o filme de silano e o pó do caroço de abacate.

PALAVRAS - CHAVE: Aço galvanizado; Silano; Inibidor natural; Caroço de abacate.

APPLICATION OF SILANE FILM VS/GPTMS MODIFIED WITH AVOCADO SEED FOR PROTECTION AGAINST CORROSION OF GALVANIZED STEEL

ABSTRACT: Galvanized steel is widely used by the white line and automotive industry. To obtain greater durability and resistance, the surface of galvanized steel is commonly pre-treated with chromatization and phosphating, which are responsible for environmental damage and human health. Thus, alternative ways to mitigate such problems are studied. Silanes are organofunctional molecules capable of joining organic and inorganic surfaces and have shown promising results for mitigating corrosion on metallic surfaces. Similarly, research with green inhibitors using powder and extract of fruits and vegetable residues has also gained notoriety for not being toxic and for having organic compounds capable of minimizing corrosive processes. Thus, uniting the two strands, the objective of this research is to evaluate which production methodology of the hybrid film of vinyltriethoxysilane (VS) and 3- (glycyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) modified with the powder of the avocado seed can provide a better resistance corrosion in saline medium. The electrochemical analyzes made by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves showed an incompatibility between the silane film and the powder of the avocado seed.

KEYWORDS: Galvanized steel; Silane; Natural inhibitor; Avocado seed.

1 | INTRODUÇÃO

O aço carbono é formado por ligas de ferro/carbono sendo constituído predominantemente por ferro. Passando pelo processo de galvanização, o aço carbono é imerso em um banho de zinco fundido, o qual concede uma barreira isolante na superfície do aço. Dessa forma, o aço passa a ser galvanizado tornando-o mais atrativo por apresentar proteção por barreira e galvânica. Na proteção por barreira, o zinco que está em contato com o meio externo, sofrerá os possíveis danos provenientes do meio agressivo cumprindo sua tarefa de isolamento. Na proteção galvânica, o zinco atuará como ânodo e o ferro assumirá o comportamento catódico, pois o potencial do eletrodo formado com o zinco é menor do que o potencial do eletrodo formado com o ferro. Assim, o aço galvanizado vem sendo amplamente utilizado pelas indústrias de linha branca, automotiva e civil, apresentando características mais resistentes à corrosão e menor custo com manutenção (SANTOS; COTTING; CAPELOSSI, 2020; RUELA *et al.*, 2017; YU *et al.* 2020).

É muito comum que o aço galvanizado seja submetido a processos de pré-tratamento de superfície, com o objetivo de obter uma maior resistência à corrosão e durabilidade do material, sendo os processos de cromatização e fosfatização os mais empregados. Apesar de serem bem aceitos industrialmente, ambos os processos são tóxicos e capazes de causar danos à saúde humana, bem como impactos negativos ao meio ambiente. Dessa forma, estudos com filmes de silanos vêm sendo recorrentes no intuito de apresentar um tratamento menos nocivo e de baixa toxicidade (CAPELOSSI; AOKI, 2013; COSTA *et al.*, 2019).

Os silanos apresentam propriedades químicas orgânicas e inorgânicas, sendo assim, considerados híbridos. Tal característica permite aos silanos a capacidade de unir superfícies orgânicas e inorgânicas, tornando-os bons agentes de acoplamento, com fortes ligações resistentes à água e alguns reagentes químicos. Por conta dessas características, os silanos são bastante utilizados entre as interfaces metal/tinta e tinta/vidro (FRANCISCO; CAPELOSSI; AOKI 2013; SANTOS; COTTING; CAPELOSSI, 2020).

Dadas suas características, estudos apontam que alguns silanos possuem potencial de substituição dos pré-tratamentos convencionais, melhorando a proteção por barreira da superfície metálica. Capelossi e Aoki (2013) estudaram filmes de silanos como pré-tratamento para o aço *galvannealead*, avaliando as condições de hidrólise dos filmes de silanos bis-1,2-[(trietoxisilil)propil tetrasulfeto (BTTESTP) e bis-(γ-trimetoxysililpropil)amina (BTSPA) em diferentes concentrações, variando pH, temperatura e tempo de cura, além da adição de íons Ce (III) e íons Ce (IV). Os resultados apontaram como maior resistência à corrosão para os filmes obtidos em pH 4, além disso a adição de íons Ce beneficiou as propriedades protetoras e reticulação dos filmes, sendo este mais homogêneo.

Souza *et al* (2020) estudaram a proteção contra a corrosão promovida pelo filme de silano híbrido contendo (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES) e (3-gliciloxipropil) trimetoxissilano (GPTMS) em aço *Galvannealead*. Nesse estudo, os autores encontraram maior resistência à corrosão para o filme com a proporção de silano 2:1 (APTES:GPTMS), concentração em 2% e tempo de 150 minutos de hidrólise.

Costa *et al.* (2019) avaliaram a resistência à corrosão do filme de silano vinitrimetoxissilano (VTMOS) modificados com íons Ce(III) e íons Ce(IV) como pré-tratamento do aço carbono. Eles obtiveram bons resultados para concentração de 50ppm de Ce(IV) adicionado ao VTMOS, com maior reticulação do filme, bem como efeito barreira. Silva *et al.* (2019) também avaliaram o comportamento eletroquímico dos íons Ce (IV) na solução de hidrólise obtido dos silanos tetraetoxissilano (TEOS) e 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) para o aço carbono em meio salino, concluindo que o efeito dopante confere melhor capacidade de proteção e barreira da superfície metálica.

Longhi *et al.* (2015) investigaram o efeito das quantidades de tetraetoxissilano (TEOS) na prevenção da corrosão com siloxano-poli(metacrilato de metila) (PMMA) depositados em aço galvanizado. Os autores concluíram que o aumento do teor de TEOS ocasionou uma maior espessura do revestimento, na rugosidade superficial, bem como na hidrofobicidade. Nesse trabalho, os filmes com maior teor de TEOS apresentaram melhor desempenho contra a corrosão.

Santos, Cotting e Capelossi (2020), por sua vez, fizeram um estudo das condições de obtenção do filme de vinitrietoxissilano (VS) na proteção contra a corrosão do aço galvanizado em meio salino. Os resultados mostraram maior eficiência para o pré-tratamento com filme na concentração de 4% e 60min de hidrólise.

De forma concomitante à pesquisa de silanos, os inibidores verdes vêm ganhando

espaço por serem biodegradáveis, não tóxicos, baixo custo e boa disponibilidade. Vegetais como dendê, cacau e mamona vêm sendo estudados como inibidores de corrosão por apresentarem compostos orgânicos como flavonóides, polifenóis, alcalóides e taninos, além de heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre capazes de conferir propriedades antioxidantes. (SANTOS, *et al.*, 2017; BARRETO *et al.* 2017)

Barreto *et al* (2017) estudaram a eficiência da casca de cacau como inibidor de corrosão do aço carbono. Os resultados apontaram que a adição do extrato ao eletrólito dificultou de forma efetiva o processo de corrosão, além de adsorver na superfície do eletrodo. De forma similar, Santos *et al.* (2017), avaliaram o pó da casca de mamona como inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido. Seus resultados mostraram uma eficiência inibitória progressiva conforme se aumenta a concentração do inibidor natural no meio corrosivo, chegando à eficiência máxima de 83%, indicando-o como potencial inibidor de corrosão.

O abacate é um fruto muito utilizado na culinária pelo alto teor de vitaminas, fibras e minerais. A polpa desse fruto é a mais utilizado pela indústria alimentícia e sociedade civil. A casca e a semente são pouco exploradas, porém apresentam compostos úteis, sendo usados para outras finalidades, agregando assim mais valor ao abacate (DAIUTO, *et al.* 2014). A semente do abacate, por exemplo, possui em sua constituição alguns grupos funcionais como carboxilatos, nitrogenados, anéis aromáticos e heteroátomos que são característicos de polissacarídeos, fenóis e flavonoides, substâncias as quais, são conhecidas pelo seu poder antioxidante (De JESUS *et al.*, 2020). Um estudo feito por Wang *et al.* (2010), analisou a capacidade antioxidante e o teor de compostos fenólicos totais de diferentes espécies de abacate e foi verificado que as sementes apresentaram a maior capacidade antioxidante e teor de compostos fenólicos totais em relação à polpa.

De Jesus *et al* (2020) testaram o caroço do abacate como inibidor de corrosão do aço carbono SAE 1008 em meio ácido. O pó da semente do abacate foi testado em diferentes concentrações ($0,44 \text{ g.L}^{-1}$; $0,77 \text{ g.L}^{-1}$; $1,11 \text{ g.L}^{-1}$; $1,44 \text{ g.L}^{-1}$; $1,77 \text{ g.L}^{-1}$) e os autores observaram que a resistência à corrosão do aço aumentava à medida que a concentração também aumentava. A maior eficiência alcançada pelos ensaios de perda de massa e de espectroscopia de impedância eletroquímica foi para a concentração de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$, cujas eficiências foram de 92% e 98%, respectivamente.

Em virtude do exposto, o objetivo do trabalho é avaliar a eficiência anticorrosiva do filme de silano VS+GPTMS modificado com o pó do caroço de abacate, em meio aquoso de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Além disso, como o filme de silano aditivado com inibidores naturais é um trabalho novo, a literatura disponível para avaliar a melhor condição para a introdução de um inibidor obtido de frutos e resíduos vegetais no filme de silano é escassa, bem como as melhores concentrações para seu uso. Logo, duas metodologias e concentrações diferentes foram testadas para se avaliar qual promovia uma melhor proteção do aço galvanizado. A avaliação da resistência à corrosão foi analisada por espectroscopia de

impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmicas.

2 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

2.1 Preparo do Substrato

O substrato utilizado no presente trabalho, foi a placa de aço galvanizado fornecida pela USIMINAS. As placas foram previamente cortadas, nas dimensões 20 mm x 15 mm x 0,9 mm. Em seguida, os corpos de prova foram limpos com álcool etílico P.A. e levados para banho ultrassônico por 10 min em acetona P.A., sendo secos posteriormente com auxílio de um soprador térmico. Após a secagem, as placas foram imersas em solução desengraxante Saloclean N667 50 g.L⁻¹ em temperatura de 55°C e sobre agitação por 10 min. Dado o tempo de imersão, os corpos de prova foram retirados e lavados com água destilada e novamente secos com ar quente. Todo esse preparo de superfície visou a remoção de possíveis sujidades e gorduras que poderiam interferir na aderência do filme na superfície do aço galvanizado.

2.2 Preparação do Pó do Caroço de Abacate

Os caroços de abacate foram inicialmente cortados em pedaços menores e lavados em água corrente, sendo posteriormente levados à estufa a 60°C para secagem até massa constante. Ao término da secagem, o material foi triturado em moinho de facas para redução de sua granulometria. Em seguida, o produto triturado foi levado para peneiramento na série de peneiras Tyler para obtenção do pó com 170 mesh, que posteriormente foi utilizado como inibidor de corrosão.

2.3 Formação do Filme

Metodologia 1

Para a preparação do filme proposta nessa metodologia, inicialmente foi preparado uma solução solvente composta por água destilada e etanol (50% m/m). Em seguida, a mistura teve seu pH ajustado para 4 com o ácido acético glacial. Posteriormente, foi adicionado o pó do caroço de abacate nas concentrações 1,77 g.L⁻¹ (melhor concentração obtida no trabalho de SANTOS *et al*, 2017) e 2.77 g.L⁻¹ (extrapolação do valor obtido por SANTOS *et al*, 2017) e levados a banho ultrassônico por 10 min. Dado o tempo, foi acrescido a mistura 4% dos silanos VS e GPTMS na proporção 1:1 (m/m) e levado para o processo de hidrólise sob agitação por 60 min. Finalizado o processo de hidrólise, os corpos de prova foram imersos por 2 min nas soluções com diferentes concentrações (na presença e ausência do inibidor natural) e depois submetidos a cura em estufa em temperatura de 150°C por 120 min.

Metodologia 2

Diferentemente da metodologia anteriormente apresentada, o pó do caroço do abacate foi adicionado em diferentes concentrações ($1,77 \text{ g.L}^{-1}$ e 2.77 g.L^{-1}) somente ao álcool etílico e deixado em banho ultrassônico por 10 min. Ao término do tempo, acrescentou-se água destilada, bem como a mistura 4% de silanos VS e GPTMS 1:1 (m/m), formando a solução alcoólica com silanos 50% m/m. O pH foi ajustado para 4 com ácido acético sob agitação. Por fim, foi deixado em agitação por 60 min. Dado o tempo, os corpos de prova foram imersos por 2 min e levados para cura em estufa à 150°C por 120min.

As Metodologias 1 e 2 estão esquematizadas na Figura 1.

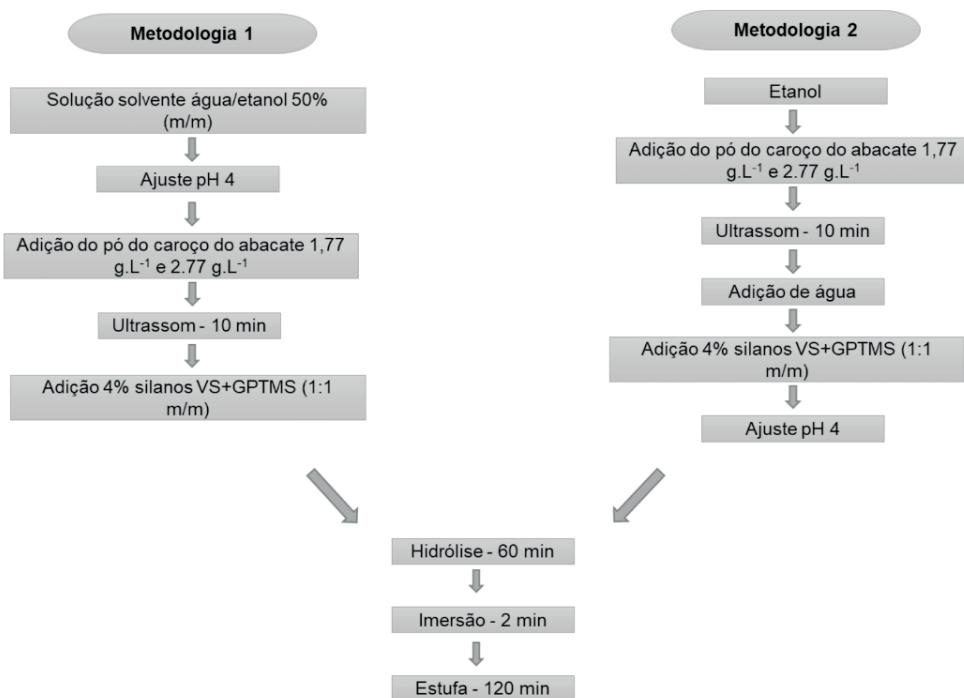


Figura 1: Fluxograma das metodologias 1 e 2 utilizadas para a formação do filme.

2.4 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram feitos em potencioscópio/galvanostato Metrohm Autolab, conectados ao computador, com software NOVA 2.1.4. Os dados foram tratados utilizando o programa Origin 8.0. Todos os ensaios foram realizados em triplicata em célula eletroquímica vertical de três eletrodos, temperatura ambiente e sem agitação. A célula é composta por um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl/sat, um contra eletrodo de titânio revestido com ródio e um eletrodo de trabalho (corpos de prova do aço galvanizado) com

área exposta de 1cm^2 . Como solução eletrolítica, utilizou-se NaCl 0,1 mol. L^{-1} . Inicialmente foi realizado o ensaio de potencial de circuito aberto durante 90 min para verificação da estabilização do potencial de corrosão (EOC). Em seguida, foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV(RMS). Sucedendo-se, foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmicas no intervalo de +250 mV vs EOC a -250 mV vs EOC, com 0,5 mV.s $^{-1}$ de velocidade de varredura.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de EIE das Figuras 2 e 3 mostram os resultados de resistência à corrosão do aço galvanizado revestido com o filme de silano na presença e na ausência do pó do caroço de abacate nas condições estudadas.

No diagrama de Nyquist para metodologia 1 (Figura 2.a), nota-se a diminuição do arco capacitivo independente da concentração do pó do abacate. Dessa forma, o filme VS+GPTMS na ausência de inibidor natural oferece maior resistência a corrosão. Os resultados para a segunda metodologia utilizada também demonstram no diagrama de Nyquist (figura 2.b) que o desempenho dos filmes aditivados não foi satisfatório, já que houve decréscimo da impedância eletroquímica ao modificar o filme com pó de abacate.

Analizando qualitativamente os diagramas de Nyquist (figura 2) podemos observar que a apesar da baixa resistência do filme modificado com pó do abacate, a maior concentração utilizada (2,77 g.L $^{-1}$) do inibidor apresentou-se melhor para as duas metodologias utilizadas. Cabendo a trabalhos futuros, teste com concentrações superiores, para verificação se há uma melhora na resistência do filme para o aço galvanizado.

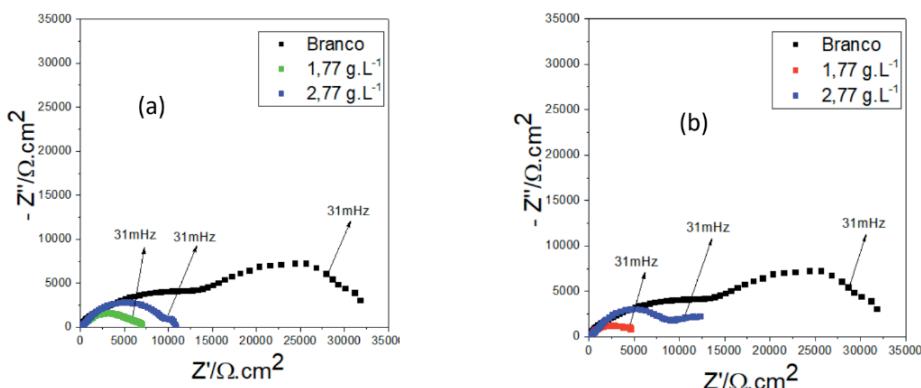


Figura 2: Diagrama de Nyquist do aço galvanizado pré-tratado com filme de silanos VS+GPTMS na ausência e presença de diferentes concentrações do pó de abacate pela metodologia 1 (a) e metodologia 2 (b)

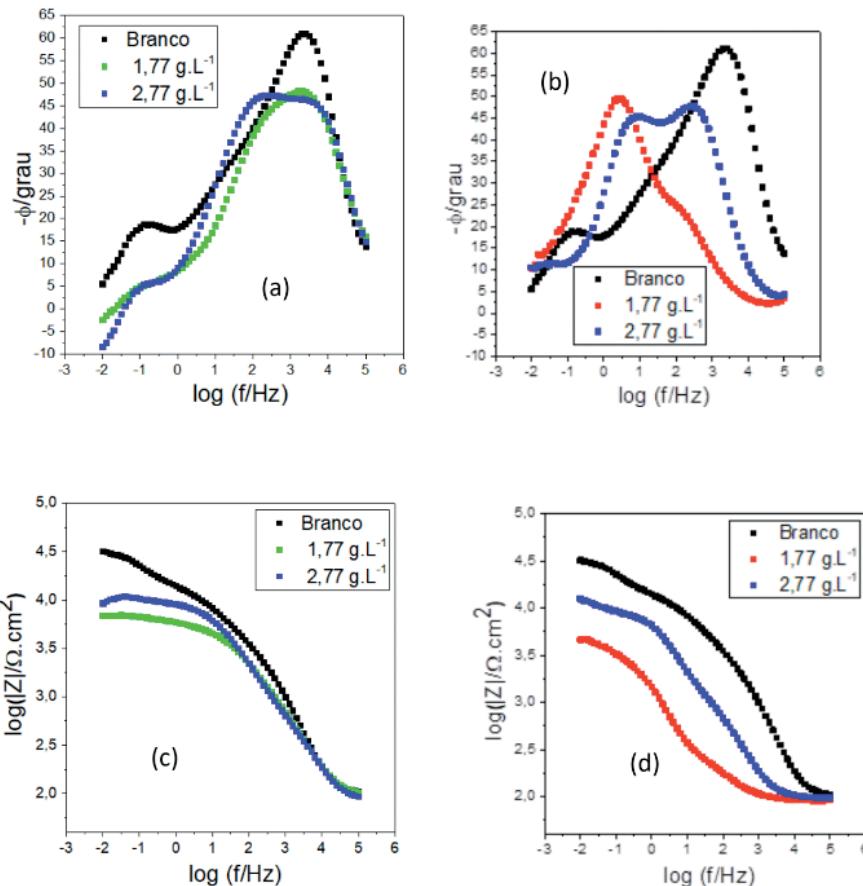


Figura 3: Diagrama de Bode de Ângulo de Fase (a-b); Diagrama de Bode Módulo de Impedância (c-d) do aço galvanizado pré-tratado com filme de silanos VS+GPTMS na ausência e presença de diferentes concentrações de pó de abacate pela metodologia 1 (a-c) e metodologia 2 (b-d).

Para os diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância, (Figura 3(a-b) e 3(c-d), respectivamente), nota-se que a adição do pó de abacate no filme de silano acarreta numa diminuição do ângulo de fase, bem como menores valores do módulo de impedância. Quanto menor for o valor do ângulo de fase e do módulo de impedância, menor o apontamento para uma inibição efetiva do processo corrosivo.

Vale ressaltar, que assim como observado no digrama de Nyquist (Figura 2), a maior concentração ($2,77 \text{ g.L}^{-1}$) apresentou melhor resistência do que a menor concentração ($1,77 \text{ g.L}^{-1}$). Além disso, a metodologia 2 apresentou resultados inferiores comparados a metodologia 1. Destaca-se que na metodologia 2 o inibidor natural foi adicionado inicialmente em etanol, sendo em seguida levado a banho ultrassônico. Posteriormente foi acrescentado água para a hidrólise, VS+GPTMS e só então ajustado o pH em 4.

A diminuição da resistência a transferência de carga dos filmes carregados também

pode estar associada à maior quantidade de sólidos no revestimento, o que favorece a penetração do eletrólito. Desse modo, estudos adicionais devem ser realizados, aplicando-se uma segunda camada silano puro, verificando assim a ação inibitória do pó de caroço de abacate.

3.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Os resultados obtidos de curvas de polarização potenciodinâmicas encontram-se na Figura 4. Analisando qualitativamente as curvas apresentadas tanto para a metodologia 1 (Figura 4.a) quanto para a metodologia 2 (Figura 4.b), nota-se menor corrente de corrosão para curva indicada como branco, onde o filme é constituído apenas por VS+GPTMS. Quanto menor a densidade de corrente, menor será o fluxo eletrônico na dupla camada elétrica do eletrodo, mitigando o efeito corrosivo.

Pelas curvas de polarização, nota-se que o pó de abacate está ajudando na proteção anódica, pois para um mesmo potencial, a corrente anódica é menor para todas as amostras aditivadas. Esse efeito na corrente de corrosão pode ser atribuído à forma em que a corrosão se manifesta ou ainda pela diferença de espessura dos filmes, pois o filme aditivado tem uma maior fração de sólidos e consequentemente resultará em um filme mais fino. Devido a isso, os resultados de EIE e da polarização possam se mostrar não tão eficientes, indicando que um estudo mais detalhado dever ser realizado já que a polarização anódica está mostrando que o pó do caroço do abacate pode atuar na melhora da resistência à corrosão do filme.

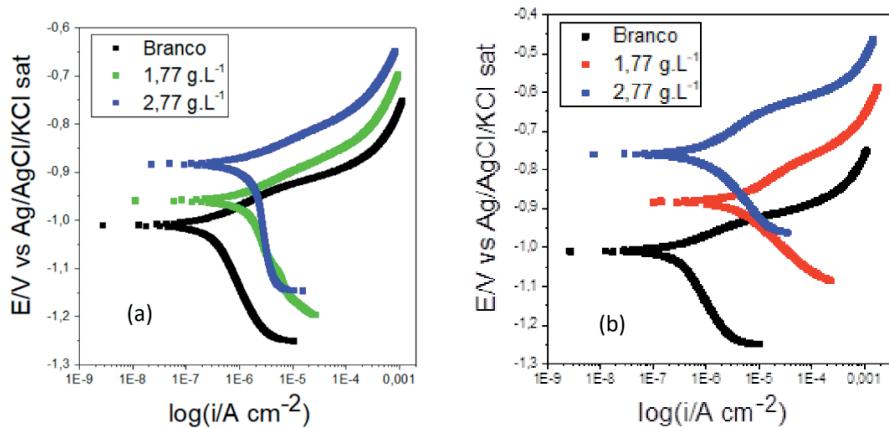


Figura 4: Curvas de polarização do aço galvanizado pré-tratado com filme de silanos VS+GPTMS na ausência e presença de diferentes concentrações do pó do caroço de abacate pela metodologia 1 (a) e pela metodologia 2 (b).

Metodologia 1				
Concentração (g.L ⁻¹)	Ecorr (mV) /Ag/AgCl/KCl sat	Icorr (A)	βc (mV/dec)	βa (mV/dec)
Branco	-1010	$2,51 \times 10^{-7}$	-215,05	50,70
1,77	-958	$1,03 \times 10^{-6}$	-211,65	51,56
2,77	-884	$1,20 \times 10^{-6}$	-407,93	49,18
Metodologia 2				
Concentração (g.L ⁻¹)	Ecorr (mV) /Ag/AgCl/KCl sat	Icorr (A)	βc (mV/dec)	βa (mV/dec)
Branco	-1010	$2,51 \times 10^{-7}$	-215,05	50,70
1,77	-886	$3,97 \times 10^{-6}$	-121,81	85,08
2,77	-761	$7,39 \times 10^{-7}$	-145,65	84,42

Quadro 1: Parâmetros das curvas de polarização.

A análise do quadro 1, permite inferir que as reações anódicas obtiveram uma certa redução na concentração de 2,77 g.L⁻¹ na metodologia 1, fato demonstrado na diminuição do valor do parâmetro βa (49,18). Além disso, observa-se uma redução mais acentuada nas reações catódicas para essa condição, como pode ser visto pelo parâmetro βc (-407,93).

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apontam que mesmo o filme de silano modificado com um inibidor natural, não tendo apresentado eficiência, os parâmetros βa e βc obtidos para as curvas de Tafel indicam que a concentração de 2,77 g.L⁻¹ para a metodologia 1 promoveu uma redução das reações de oxirredução. Diante disso, como os processos de cromatização e fosfatização são capazes de causar danos ambientais e à saúde humana, cabe estudos do filme de silanos VS+GPTMS em concentrações superiores a 2,77 g.L⁻¹ do pó do caroço de abacate, devendo a introdução do inibidor do pó do caroço de abacate no filme ocorrer após o preparo da solução solvete com ajuste de pH.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB (PET0015/2016) pelo financiamento do projeto, CAPES, CNPq e FAPESB pelas bolsas de Mestrado e Iniciação Científica, UESC (Universidade Estadual de Santa Cruz) e LAMMA (Laboratório de Materiais e Meio Ambiente) pela infraestrutura.

REFERÊNCIAS

- BARRETO, L.S.; *et al.* Study and Assessment of the Efficiency of the Cocoa Bark Extracted from the *Theobroma Cacao* as an Inhibitor of the Corrosion of Carbon Steel in Substitution of Benzotriazole. **Materials Research**, vol.21, n. 1, 2017.
- CAPELOSSI, V. R.; AOKI, I. V.; Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film dopped with Ce (IV) on galvannealed steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 5, p. 812–820, 2013.
- COSTA, J. G. R.; SILVA, K. G.; *et al.* Avaliação da resistência à corrosão do filme de silanoviniltrimetoxisilano modificado com íons Ce (III) e Ce (IV) como pré-tratamento do aço carbono. Evaluation of the corrosion resistance of the vinyltrimethoxsilane film modified with Ce(III) or Ce(IV) ion as carbon steel pretreatment.. **Matéria (Rio de Janeiro)** v. 24, n. 3, 2019.
- DAIUTO, E.R.; TREMOCOLDI M.A.; *et al.* Composição química e atividade antioxidante da polpa e resíduos de abacate 'Hass'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.36, n. 2, 2014.
- DE JESUS, M. E. S. et al. Evaluation of Efficiency of avocado seed powder (*Persea Americana*) as a corrosion inhibitor in SAE 1008 carbon steel in acidic medium. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 77197-77215, 2020.
- FRANCISCO, J. S.; CAPELOSSI, V. R.; Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvannealed steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating. **Electrochimica Acta**, 124, p. 128-136, 2014.
- LONGHI, M. et al. Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane- PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1140–1155, 2015.
- RUELA, M. S. P; SILVEIRA, D. M.; Corrosão de Aço Galvanizado em Soluções Ácidas. Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Acid Solutions. **The Journal of Engineering and Exact Sciences - JCEC** v. 3, n.8, p.1250-1258, 2017.
- SANTOS, A. M.; *et al.* Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. **Materials Research**, vol. 20, sulp. 2, 2017.
- SANTOS, T. S. DOS; COTTING, F.; CAPELOSSI, V. R. Estudo das condições de obtenção do filme viniltriethoxsilano na proteção contra a corrosão do aço galvanizado Study of the Obtaining Conditions of Vinyltriethoxysilane Film as Corrosion Protection of the Galvanized Steel. **Matéria (Rio de Janeiro)** v. 25, n. 2, 2020.
- SILVA, F. S, *et al.*; Influence of Ce(IV) ions amount on the electrochemical behavior of organic-inorganic hybrid coatings in 0.1 mol.L⁻¹ NaCl solution. **Eclética Química Journal**, v. 44, n.4, 2019.
- SOUZA, K. G. S.; *et al.*; Study of the wettability and the corrosion protection of the hybrid silane (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) filmo n galvannealed steel. **Revista Matéria**, v. 25, n. 02, 2020.
- WANG, W.; TERRELL, R.; BOSTIC, L.G. Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars. **Food Chemistry**, Barking, v.122, p. 1.193-1.198, 2010.
- YU, Z., *et al.*; A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel. **Frontiers in Materials**. v. 7, 2020.

CAPÍTULO 9

ISOLAMENTO DE FUNGOS COM ATIVIDADES ENZIMÁTICAS DE INTERESSE BIOTECNOLÓGICO A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 26/05/2021

Flaviana Pena Natividade

Departamento de Engenharia Química e Estatística. Universidade Federal de São João Del Rei. Campus Alto Paraopeba - C.A.P
<http://lattes.cnpq.br/6883454195750528>

Boutros Sarrouh

Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos. Universidade Federal de São João Del Rei
Campus Alto Paraopeba
<http://lattes.cnpq.br/7204534064025448>

RESUMO: Substratos naturais, como exemplo a casca de café, são resíduos lignocelulósicos abundantes que constituem matéria-prima de grande potencial para bioconversão em outros produtos de alto valor. A degradação desses materiais renováveis pode ser promovida por ação de fungos produtores de enzimas lignocelulolíticas cujo isolamento pode ser feito a partir da própria casca de café. O objetivo deste trabalho foi o isolamento, a seleção e identificação de fungos a partir da casca de café. Além disso, foram avaliadas qualitativamente a atividade enzimática da tanase, celulase e fenoloxidase dos isolados. De acordo com os resultados, foram obtidas seis cepas de fungos diferentes, denominados: FF1-CC, FF2-CC, FF3-CC, FF4-CC, FF5-CC e FF6-CC. Em relação à avaliação da atividade enzimática da

tanase observou-se que, 66,7% dos isolados apresentaram formação de halo, indicando a expressão extracelular da mesma. No caso da atividade celulítica, 50% dos fungos foram capazes de produzir halo de hidrólise e 33% degradaram a Carboximetilcelulose (CMC), sem a formação de halo, indicando atividade enzimática intracelular. No teste da fenoloxidase apenas o isolado FF6-CC apresentou formação de halo e, consequentemente, a produção da enzima. Os maiores valores de Índice Enzimático (IE) detectados nos testes foram referentes ao isolado FF6-CC. Esses resultados evidenciam o potencial uso deste fungo em processos biotecnológicos. Posteriormente, realizou-se a identificação preliminar dos gêneros dos fungos isolados (FF1-CC, FF2-CC, FF3-CC, FF4-CC, FF5-CC e FF6-CC) e estes foram classificados como pertencentes aos gêneros *Fusarium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* e *Cladosporium*, respectivamente.

PALAVRAS - CHAVE: Casca de café, isolamento de microrganismos, atividade enzimática, identificação bioquímica.

ISOLATION OF FUNGI WITH ENZYMIC ACTIVITIES OF BIOTECHNOLOGICAL INTEREST FROM COFFEE HUSK

ABSTRACT: Natural substrates, such as coffee husk, are abundant lignocellulosic residues that constitute a raw material with great potential for bioconversion into other high-value products. The degradation of these renewable materials can be promoted by the action of fungi that produce lignocellulolytic enzymes whose isolation can be done from the coffee husk itself. The objective

of this work was the isolation, selection and identification of fungi from the coffee husk. In addition, the enzymatic activity of the tannins, cellulase and phenoloxidase of the isolates was qualitatively evaluated. According to the results, six different fungi strains were obtained, named: FF1-CC, FF2-CC, FF3-CC, FF4-CC, FF5-CC and FF6-CC. Regarding the evaluation of the enzyme activity of the tanase, it was observed that 66.7% of the isolates had a halo formation, indicating its extracellular expression. In the case of cellulite activity, 50% of the fungi were able to produce a hydrolysis halo and 33% degraded Carboxymethylcellulose (CMC), without the formation of a halo, indicating intracellular enzymatic activity. In the phenoloxidase test, only the FF6-CC isolate showed halo formation and, consequently, the enzyme production. The highest values of Enzyme Index (EI) detected in the tests were related to the isolated FF6-CC. These results show the potential use of this fungus in biotechnological processes. Subsequently, preliminary identification of the genera of the isolated fungi (FF1-CC, FF2-CC, FF3-CC, FF4-CC, FF5-CC and FF6-CC) was carried out and these were classified as belonging to the genera *Fusarium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* and *Cladosporium*, respectively.

KEYWORDS: Coffee husk, microorganism isolation, enzymatic activity, biochemical identification.

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, uma área muito importante para a humanidade vem sendo desenvolvida, especialmente quando usada na agricultura, ciência dos alimentos e medicina. A esta área dá-se o nome de Biotecnologia. Há atualmente diversas definições para tal, e comum a todas elas define-se biotecnologia como o uso de organismos vivos ou parte deles, para a produção de bens e serviços (CASTRO, 2012).

Junto a tais definições se encontram um conjunto de atividades que o homem desenvolve já há milhares de anos tais como a produção de alimentos fermentáveis como pão, cerveja e vinho (CASTRO, 2012). Tais processos são denominados processos biotecnológicos ou simplesmente bioprocessos e têm conquistado a cada dia uma maior aceitação na área industrial, uma vez que, conferem às indústrias vantagens tanto econômicas quanto operacionais, em relação aos processos químicos convencionais.

Uma ampla gama de metabólitos como enzimas, ácidos orgânicos e antibióticos são de interesse industrial e dentre estes destacam-se as enzimas como ativos funcionais e inovadores, capazes de atuar em substituição a compostos sintéticos e contribuir para a produção de processos que sejam menos agressivos ao meio ambiente devido a sua biodegradabilidade.

Tradicionalmente, as enzimas mais estudadas são aquelas de origem animal ou vegetal, contudo as de origem microbiana apresentam grande potencial para a aplicação industrial, uma vez que podem ser produzidas em larga escala, via fermentações. Contudo a produção de tais metabólitos exigem o isolamento e identificação de micro-organismos capazes de produzir de forma eficiente o bioproduto de interesse.

Substratos naturais, como por exemplo, a casca de café, são resíduos abundantes no Brasil que constituem matéria-prima de grande potencial para bioconversão em outros produtos de alto valor. Os próprios materiais a serem utilizados como substratos, permitem o isolamento e a seleção de linhagens com maiores probabilidades de produção dos biocatalisadores de interesse.

O FRUTO CAFEEIRO

A planta do café é um arbusto que pertence à família botânica Rubiaceae, que inclui aproximadamente seis mil espécies e 500 gêneros. As principais espécies cultivadas são a *Coffea Arabica* (café arábica) e a *Coffea Canephora* (café robusta) (BAGGIO, 2006; TAGLIARI, 2003).

As espécies *Coffea Arabica* se desenvolvem melhor em clima temperado, média anual de temperatura entre 18,5 e 21,5°C, e elevadas altitudes (superiores a 1000 metros), produz grãos de qualidade superior, que propiciam um café fino de sabor e aroma apreciados em todo o mundo. Por outro lado, as espécies *Coffea Canephora* crescem em altitudes inferiores, possuem lavouras mais produtivas e resistentes a doenças. No entanto, quando comparadas a Arábica, a qualidade dos grãos é inferior (MORAES, 2006).

O fruto do cafeeiro, também chamado de cereja, é uma drupa carnosa de forma globular, e aloja em seu interior duas sementes denominadas grãos chatos. O café apresenta coloração verde antes de amadurecer, vermelha, amarela ou laranja quando maduros, tornando-se negros depois de seco, quando recebem o nome de “café em coco” (RIBEIRO, 2009; DALVI, 2011).

O fruto é formado pelo pericarpo, que é dividido em exocarpo, mesocarpo e endocarpo, como ilustrado na Figura 1.

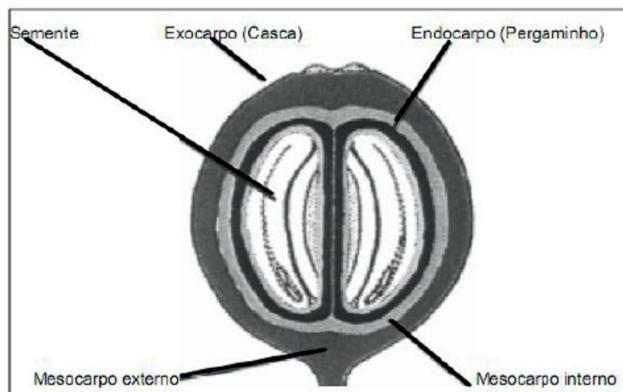


Figura 1- Corte longitudinal de um grão de café (LIMA, 2006).

O exocarpo ou casca é a camada mais externa do fruto, abaixo dela se localiza o mesocarpo e internamente se encontra o endocarpo que envolve a semente (DALVI, 2011).

O mesocarpo pode ser dividido em mesocarpo externo e interno. O mesocarpo externo ou polpa é composto por água, proteína, fibras, material mineral e extrato livre de nitrogênio englobando açúcares redutores e não-redutores, substâncias pécticas, taninos, cafeína, entre outros (HALAL, 2008). O mesocarpo externo ou mucilagem encontra-se aderida ao pergamínho sendo composta por água, pectinas, açúcares e ácidos orgânicos (BAGGIO, 2006; HALAL, 2008).

O endocarpo é uma membrana dupla que reveste os grãos e as preserva até a germinação. A primeira membrana, conhecida como pergamínho é uma película resistente e apresenta coloração marrom clara; a segunda é a espermoderme que se adere ao grão, possui coloração prateada e é mais fina que a anterior (TAGLIARI, 2003; RIBEIRO, 2009).

As sementes são oblongas, plano convexa, elíptica ou oval, e seu endosperma é cárneo (resistente), apresentando-se esverdeado no arábica e mais claro no canéfora. O grão é revestido pela espermoderme, denominada testa (RIBEIRO, 2009).

A composição química dos grãos de café é influenciada pela espécie, variedade, local de cultivo, métodos de colheita, armazenamento e outros fatores que consequentemente irão determinar a qualidade final da bebida (ANDRADE, 2009). Os principais constituintes químicos do grão de café arábica cru estão apresentados na tabela 1.

Componentes	Teor presente no grão (%)
Água	8 – 12
Proteínas	9 -16
Minerais	2,5 – 4,5
Lipídeos	10 – 18
Carboidratos	20 – 25
Sólidos Solúveis	24 – 31
Açúcares Totais	5 – 10
Ácidos clorogênicos	2 – 8,4
Cafeína	0,6 – 1,5
Potássio	1,35 – 1,88

Fonte: PRETE (1992)

Tabela 1 – Composição da casca e da polpa de café em porcentagem (%) de peso seco.

A cafeicultura é uma atividade agroindustrial de extrema importância no Brasil. No ano de 2012 o país se manteve na posição de maior produtor e exportador mundial de café. Neste ano, a safra alcançou o número recorde de 50,83 milhões de sacas de 60 kg. Minas Gerais contribuiu com grande parte desta produção, representando 53% de todo o café produzido no país (MAPA, 2013).

O processamento do café por via seca, modo de preparo de uso majoritário no país, gera aproximadamente 40% de casca (PANDEY et al., 2000). Logo, é possível presumir a quantidade elevada desse resíduo que é gerada, ao se observar o volume de produção atual de café no país (MAPA, 2013).

A casca de café é um resíduo rico em diferentes biomoléculas, sendo constituída predominantemente por carboidratos (celulose e hemicelulose), seguido de pectinas e proteínas respectivamente (Tabela 2).

Componente	% peso seco
Carboidratos	57,8
Proteínas	9,2
Lipídeos	2,0
Cafeína	1,3
Taninos	4,5
Pectinas	12,4

Adaptada SOCCOL 2000.

Tabela 2 - Composição da casca de café (% peso seco)

Segundo Soccol (2000) a composição percentual dos constituintes da casca também podem sofrer alterações, dependendo do processamento, variedade cultivar e condições de cultivo.

Os usos alternativos para este resíduo incluem: a queima para geração de energia, suplementação de rações animais, cobertura de solo destinado ao plantio, entre outros (RATHINAVELU; GRAZIOSI, 2005). Tradicionalmente, apenas uma pequena parte da casca é utilizada para esses fins. O acúmulo excessivo de cascas de café no ambiente podem ocasionar sérios problemas ambientais (BAGGIO, 2006). Uma forma de agregar valor ao resíduo e minimizar impactos ambientais é a utilização da casca para a produção de biomoléculas comerciais, tais como: enzimas, ácidos orgânicos, hormônio vegetal, compostos aromáticos e biocombustíveis (PANDEY, et al., 2000). Diante deste contexto, estes resíduos, abundantes no país, despertam grande interesse para seu uso em diversas linhas de pesquisas.

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos utilizando os subprodutos da indústria de café, contudo diversas áreas ainda podem ser exploradas. Uma vertente promissora é o isolamento de linhagens fúngicas produtoras de enzimas de interesse biotecnológico, o qual será abordado ao longo do presente trabalho.

FUNGOS FILAMENTOSOS

Os fungos filamentosos são micro-organismos multicelulares, eucarióticos, quimioheterotróficos, ou seja, necessitam de substâncias orgânicas como fonte de energia e carbono, e possuem metabolismo basicamente aeróbio em sua maioria. Estes seres desempenham papel fundamental na cadeia alimentar, uma vez que são capazes de reciclar elementos vitais e decompor as partes duras das plantas, através do uso de enzimas extracelulares. Os fungos multicelulares são passíveis de identificação considerando-se tanto características morfológicas macroscópicas, como a aparência física de suas colônias, quanto microscópicas, incluindo as estruturas reprodutivas (TORTORA et al., 2012).

Para o estudo detalhado dos fungos presentes na casca do café, o isolamento, estudo e a identificação dos mesmos são de fundamental importância.

Os micro-organismos predominantemente encontrados nos grãos de café em coco pertencem aos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Colletotrichum* e *Cladosporium*. Alguns trabalhos citam, ainda, a presença de fungos dos gêneros *Rhizopus* sp, *Alternaria* sp, *Phoma* e *Mucor* (BEUX; SOCCOL, 2004; BOZZA et al., 2009; CUNHA et al., 2013; FERREIRA, 2010; MARTINS et al., 2001; SIMÕES, 2009).

Fungos do gênero *Aspergillus* constituem um grupo de fungos filamentosos hialinos de crescimento rápido comumente encontrado no solo. Apresentam colônias granulosas, em geral amarelas, verde-amareladas, castanho-amareladas ou verdes e uma banda periférica branca. Microscopicamente são caracterizados pela produção de hifas septadas hialinas e uniformes. Os conídios podem ser observados em um corpo de frutificação especializado que consiste de uma dilatação vesicular na extremidade do conidióforo. A diferenciação das espécies de *Aspergillus* é feita observando-se o comprimento e a largura dos conidióforos, o tamanho e o contorno da vesícula, e a cor, tamanho e comprimento das cadeias de conídios (KONEMAN et al., 2001).

As colônias de *Penicillium* usualmente apresentam aspecto granuloso, pregas radiais e diversas tonalidades de verde, apesar de algumas variantes amarelas e marrom-amareladas terem sido encontradas. Em geral, pode ser observada uma faixa branca estreita na margem de crescimento externo da colônia. Espécies de *Penicillium* observadas ao microscópio apresentam pequenos conídios esféricos dispostos em longas cadeias a partir das extremidades das fiáldes (KONEMAN et al., 2001).

Espécies do gênero *Fusarium* apresentam colônias granulosas ou cotonosas, geralmente de cor rosa-avermelhada, lavanda, púrpura, branca ou amarela (KONEMAN et al., 2001). Possuem micélio e conidióforos hialinos podendo apresentar ramificações que terminam em tufos, e que originam dois tipos de conídios: os microconídios e os macroconídios. Microconídios são produzidos em cadeias, ou isoladamente formando “cabeças”, e não apresentam septos. Ao contrário, os macroconídios são grandes, pontiagudos, falciformes, e possuem um ou mais septos transversais. Os clamidósporos

são outros tipos de estruturas de resistência muito comuns nos fungos deste gênero. Estes são formados a partir de células preexistentes de hifas que sofrem espessamento e aumento (KONEMAM et al., 2001; TORTORA et al., 2012).

As cepas de *Cladosporium* apresentam micélio bastante denso de superfície acamurçada, verde-escuras, cinzas, marrom-acinzentadas ou negro-amarronzadas, com pregas irregulares (KONEMAM et al., 2001). Em preparações microscópicas se observam os conídios de *Cladosporium* sp com forma e tamanho variados, escuros, globosos, com ou sem septos, formando longas cadeias ramificadas (MAPA, 2009).

Fungos dos gêneros *Rhizopus* e *Mucor* apresentam crescimento rápido sobre toda a superfície da placa, formando colônia lanosa, branco-acinzentada, marrom ou marrom-acinzentada, sem borda definida (KONEMAM et al., 2001) .

Ao microscópio distinguem-se duas estruturas características destes fungos: a columela, estrutura entumecida, localizada na extremidade de esporangióforos ramificados; e os rizoides que são estruturas similares a raízes. Os rizoides de *Rhizopus* sp. são espessos e pontiagudos, suas columelas colapsam quando maduras, adquirindo a forma de guarda-chuva curvado; e em geral, seu esporangióforo é único com ramificação ocasional. Diferentemente, as espécies de *Mucor* não produzem rizóide, seus esporangióforos podem ser únicos, mas tendem a ramificar-se, seu esporângio se desintegra quando maduro liberando muitos esporangiósporos (KONEMAM et al., 2001).

Dentro deste contexto, a bioprospecção de fungos filamentosos a partir da casca de café apresenta-se como uma perspectiva de suma importância, uma vez que as cepas isoladas poderão produzir enzimas com potencial aplicação em diversos processos biotecnológicos voltados para a indústria alimentícia, química e de biocombustíveis. Dentre as enzimas de interesse industrial que são produzidas por fungos filamentosos e avaliadas neste trabalho, estão as celulases, tanases e fenoloxidases.

ENZIMAS

Celulases

As celulases são um complexo de enzimas que atuam em sinergia para a hidrólise de substratos celulósicos, gerando açúcares fermentescíveis. Essas enzimas podem ser classificadas como endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidases. (CASTRO; PEREIRA JÚNIOR, 2010). As endoglucanases atuam no meio da cadeia da celulose, enquanto as exoglucanases atuam nas extremidades e as β -glicosidases atuam na celobiose, dímero formado por duas moléculas de glicose (HARGREAVES, 2008). As celulases têm grande importância na biotecnologia. Estas enzimas são aplicadas na indústria têxtil a fim de melhorar o acabamento dos tecidos. No setor de bebidas elas facilitam a extração de sucos, uma vez que estas enzimas rompem a rede de celulose que retém o líquido nas células

vegetais. Na vinicultura as celulases auxiliam na extração de pigmentos e substâncias aromatizantes presentes na casca da uva. As celulases podem também ser incorporadas à ração animal com o intuito de aumentar a digestibilidade das fibras vegetais pelos ruminantes e monogástricos (ROCHA, 2011; KUHAD, GUPTA e SINGH, 2011). Uma das mais relevantes aplicações das celulases é a produção de biocombustíveis de segunda geração e bioproductos.

Tanases

A tanase hidrolisa ésteres e ligações laterais de taninos hidrolisáveis formando ácido gálico e glicose (GONÇALVES, 2010; MACEDO; MATSUDA; BATTESTIN, 2005). Esta enzima possui aplicação na indústria de alimentos, por exemplo, na eliminação de complexos de polifenóis poliméricos que se formam em chás instantâneos quando a bebida atinge temperaturas inferiores a 4°C. (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004). A enzima também tem importância no tratamento de efluentes do processamento de couro, ricos em taninos e polifenóis (GONÇALVES, 2010), para a eliminação de taninos em rações animais (PINTO et al., 2005) e, principalmente, para a produção de ácido gálico a partir de compostos ricos em taninos, que é aplicado na fabricação de agentes antibacterianos e antioxidantes (GONÇALVES, 2010; PINTO et al., 2005).

Fenoloxidases

As fenoloxidases são metaloenzimas que catalisam a oxidação de compostos aromáticos pelo oxigênio molecular reduzindo-o a água (CONCEIÇÃO et al., 2005). Estas enzimas podem ser utilizadas na degradação da lignina de resíduos lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração e também no tratamento de efluentes e biorremediação. As Fenoloxidases podem ser divididas em duas subclasse: tirosinases e lacases (CONCEIÇÃO et al., 2005).

A Lacase é uma metaloenzima que promove a oxidação de resíduos fenólicos da lignina pela formação de radicais livres, em paralelo com a redução de O₂ para H₂O. (NIGAM; PANDEY, 2009). A enzima tirosinase ou polifenoloxidase encontra-se presente em vários seres vivos e atua sobre grupamentos fenólicos utilizando apenas o oxigênio molecular. Esta enzima catalisa duas reações distintas: a orto-hidroxilação de monofenóis a catecós e a desidrogenação dos catecós a orto-quinonas. Como as quinonas são instáveis em solução aquosa, sofrem polimerização não-enzimática através de reações oxidativas nucleofílicas. O produto desta polimerização é uma massa amorfa de coloração escura que dependendo do substrato empregado na reação, precipita após algumas horas podendo ser recolhida (SILVA, 2010; ROSATTO, 2001). Devido a estas características estas enzimas podem ser aplicadas no tratamento de efluentes diversos.

MATERIAL E MÉTODOS

Isolamento e cultivo de fungos a partir da casca de café

Para o isolamento dos fungos, dois frutos de café em coco foram homogeneizados com 10 mL de solução salina 0,85%. A partir desta realizou-se diluições decimais de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} . Retirou-se 100 μ l de cada diluição e estes foram transferidos para placas de petri contendo meio Batata-Dextrose-Ágar (BDA). As placas foram incubadas por 7 dias a 28°C. Após o crescimento dos fungos, os fungos que apresentavam colônias mais separadas, foram selecionados, isolados e posteriormente repicados em placas de petri contendo meio BDA.

Avaliação da atividade enzimática dos fungos isolados

Tanase

Para avaliar a atividade da tanase, os fungos foram inoculados em meio sintético enriquecido com 1% ácido tânnico, composto por: NaNO_3 : 3,0 g.L $^{-1}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1 g.L $^{-1}$; MgSO_4 : 0,5 g.L $^{-1}$; KCl:0,5 g.L $^{-1}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 10,0 mg.L $^{-1}$; ácido tânnico: 10,0 g.L $^{-1}$; ágar: 30,0 g.L $^{-1}$, por 5 dias a 28°C . Após este período mediu-se o diâmetro dos halos castanhos formados em volta das colônias, que indicam a degradação do ácido tânnico (NAIEM, NADAF, GHOSH, 2011). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Celulase

Para realizar a avaliação qualitativa da atividade da celulase, os fungos isolados foram transferidos com o auxílio de uma alça para o meio sintético Carboximetilcelulose (CMC 1%), composto por: NaNO_3 : 3,0 g.L $^{-1}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1 g.L $^{-1}$; MgSO_4 : 0,5 g.L $^{-1}$; KCl:0,5 g.L $^{-1}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 10,0 mg.L $^{-1}$; CMC: 10,0 g.L $^{-1}$; Ágar: 20,0 g.L $^{-1}$ (BORTOLAZZO, 2011). Os isolados foram incubados por 5 dias a 28°C.

Para a visualização do halo de hidrólise, a superfície da placa foi coberta com Lugol por 5 minutos (KASANA et al; 2008), em seguida aferiu-se o diâmetro dos halos translúcidos com auxílio de um paquímetro que indicam a atividade da celulase. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Fenoloxidase

Para avaliar a produção da enzima fenoloxidase, os fungos isolados foram incubados em meio ágar malte acrescido de 0,5% de ácido gálico, composto por: ágar malte: 30 g.L $^{-1}$; ácido gálico: 5 g.L $^{-1}$; ágar: 30 g.L $^{-1}$, durante 5 dias a 28°C. Decorrido este período, mediu-se o diâmetro dos halos de cor âmbar formados em volta da colônia, que comprovam a ação da fenoloxidase (CONCEIÇÃO et al., 2005). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Determinação do Índice Enzimático (IE)

Para a determinação enzimática extracelular por difusão radial em meio sólido, avaliou-se a relação direta entre o diâmetro médio do halo de degradação e o diâmetro médio da colônia expressa como índice enzimático (IE), conforme a Equação 1. Segundo Lealem e Gashe (1994) para considerar um micro-organismo bom produtor de enzimas extracelular o índice enzimático deve ser maior ou igual a 2.

$$IE = \frac{\phi_h}{\phi_c}$$

Sendo:

ϕ_c : Diâmetro médio da colônia (cm);

ϕ_h : Diâmetro médio do halo (cm).

Identificação morfológica dos fungos isolados

Para a identificação dos gêneros fúngicos, realizou-se a técnica de microcultivo. Foram utilizadas placas de petri esterilizadas, contendo em seu interior um pedaço de algodão umidificado com água destilada estéril e uma lâmina suspensa por dois palitos. Um cubo de aproximadamente 1 cm³ de meio de cultura BDA foi cortado e colocado sobre a lâmina contida no interior da placa. Em seguida inoculou-se o fungo nas bordas do ágar e sobre este foi colocada uma lamínula esterilizada. A placa foi incubada por 10 dias a 28°C. Após o período de incubação, inativou-se a esporulação, adicionando 1 mL de formol ao algodão estéril contido no interior da placa e a vedou com fita adesiva durante 48h. O vapor de formol, além de inativar o fungo, auxilia na fixação das estruturas microscópicas. Após o tempo determinado, a lamínula foi retirada e colocada sobre outra lâmina limpa contendo uma gota de azul de metileno (MORAES; PAES; HOLANDA, 2009). As lâminas preparadas foram observada em microscópio óptico (Marca:Nova Optical Systems; modelo: Nova(180iPI)), através da objetiva de 4 que propicia um aumento de 400 vezes. Fotos dos isolados foram tiradas com uma câmera fotográfica digital (Marca: Sony, modelo: DSC-WX100), para melhor visualização das estruturas e comparação com a literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizado o isolamento de seis fungos a partir da casca de café, denominados fungos FF1-CC, FF2-CC, FF3-CC, FF4-CC, FF5-CC e FF6-CC, como apresentado na Figura 2.

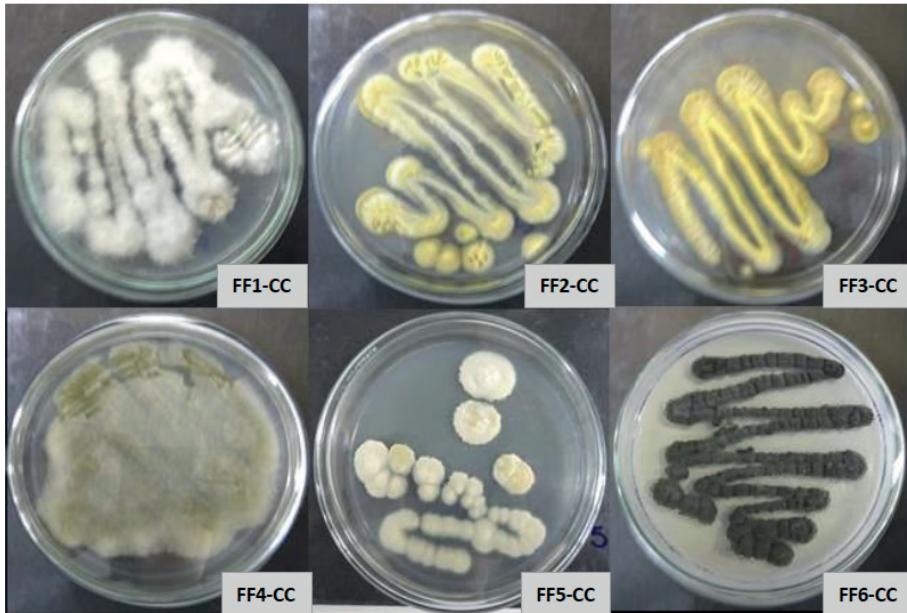


Figura 2- Cepas de fungos isolados da casca de café após sete dias de crescimento meio BDA.

Foi feita então uma análise preliminar a partir das características macroscópicas e microscópicas dos fungos isolados. Na avaliação morfológica microscópica do isolado FF1-CC observou-se a existência de falsas cabeças de macroconídios formadas na extremidade dos conidióforos, conforme mostrado na Figura 3. Estes microconídios são predominantemente unicelulares e possuem forma oval. Na análise macroscópica, as colônias do isolado apresenta aspecto cotonoso de coloração branca , Figura 2. Conforme (KONEMAN et al., 2001),, tais características indicam que este isolado pertence ao gênero *Fusarium*.

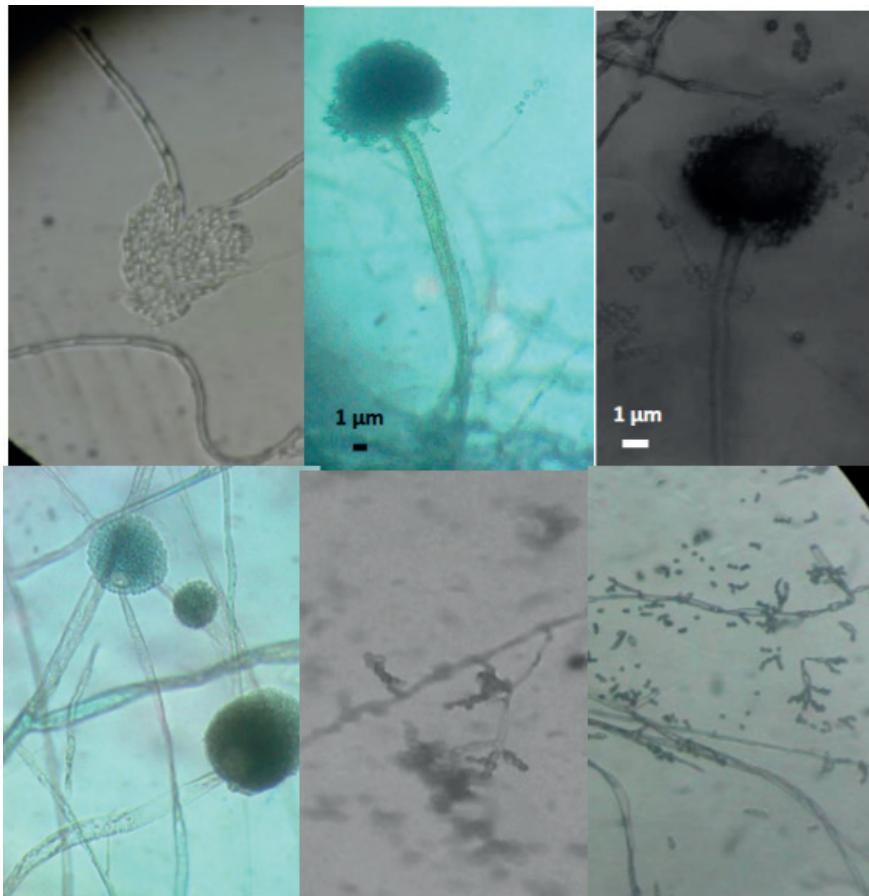


Figura 3- Visualização microscópica dos isolados, sendo: FF1CC: *Fusarium* ; FF2CC: *Aspergillus* ; FF3CC: *Aspergillus* ; FF4CC: *Mucor* ; FF5CC: *Penicillium* ; FF6CC: *Cladosporium* (aumento de 400X).

Segundo (KONEMAN et al., 2001) o gênero *Aspergillus* apresenta colônias de aspecto granuloso granuloso de coloração amarelada. Microscopicamente, estes fungos apresentaram hifas longas, possuindo em uma das suas extremidades conidióforas com fiáldes salientes em todas as direções (Figura 3), devido estas características, os fungos FF2-CC e FF3-CC são considerados pertencentes ao gênero *Aspergillus*.

O isolado FF4-CC apresentou colônia lanosa de coloração branco- acinzentada. Após uma análise microscópica observou-se que, o isolado possui hifas eretas e ramificadas, columela com esporângio terminal de coloração negra e ausência de rizoides. Desta forma, este isolado foi considerado pertencente ao gênero *Mucor*.

O isolado FF5-CC possui colônia granulosa com pregas; microscopicamente observam-se pequenos conídios esféricos dispostos em longas cadeias a partir das extremidades das fiáldes, cuja aparência é de um “tronco”. Tais características permitem classificá-lo como pertencente ao gênero *Penicillium*.

O isolado FF6-CC apresentou colônia de coloração negra e aveludada; microscopicamente apresenta conidióforos longos com conídios globosos e escuros como mostrado na Figura 2. De acordo com estas características, o fungo FF6-CC pertence ao gênero *Cladosporium*.

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

Tanase

Para a avaliação da atividade enzimática da tanase, após o período de incubação dos isolados em meio contendo ácido tânnico 1%, verificou-se a formação de halos castanhos em volta das colônias dos isolados FF1-CC e FF6-CC, indicando a degradação do ácido tânnico e evidenciando a atividade da enzima tanase extracelular. Nos isolados FF2-CC e FF3-CC também ocorreu a formação de halo de hidrólise, adicionalmente detectou-se a degradação do meio concomitantemente ao crescimento das colônias. Desta forma, pode-se considerar que estes isolados (FF2-CC e FF3-CC) apresentaram atividades extracelulares e intracelulares.

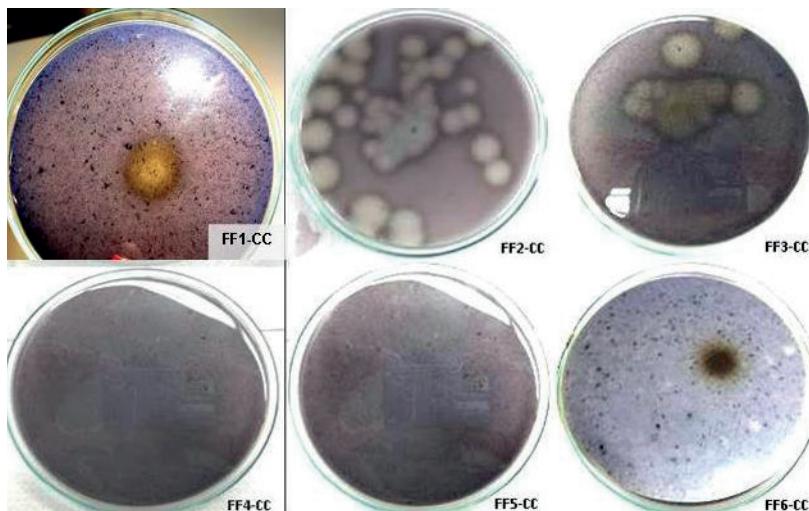


Figura 4- Linhagens fúngicas isoladas da casca de café após cinco dias inoculados em meio sintético contendo 1% ácido tânnico.

Celulase

A avaliação positiva da atividade enzimática da celulase pode ser detectada pela formação de halos translúcidos em volta das colônias, proveniente da degradação da CMC pela enzima. O halo é formado devido a interação do corante Lugol com polissacarídeos, neste caso a celulose, assim a presença de um halo claro formado ao redor da colônia

indica que a CMC presente no meio de cultivo sofreu hidrólise enzimática (NUNES, 2010).

Observou-se a formação de halo nos isolados FF2-CC, FF3-CC e FF6-CC, sendo a linhagem FF6-CC a que apresentou o maior halo. Contudo observaram-se também desenvolvimento de colônias nos isolados FF1-CC e FF4-CC, tais resultados demonstram que mesmo não formando halo, estes isolados possuem atividade celulolítica, uma vez que no meio testado há somente CMC como fonte de carbono e este meio foi degradado juntamente com o crescimento da colônia. Desta forma, presume-se que as celulases expressas por estes isolados (FF1-CC e FF4-CC) são intracelulares.

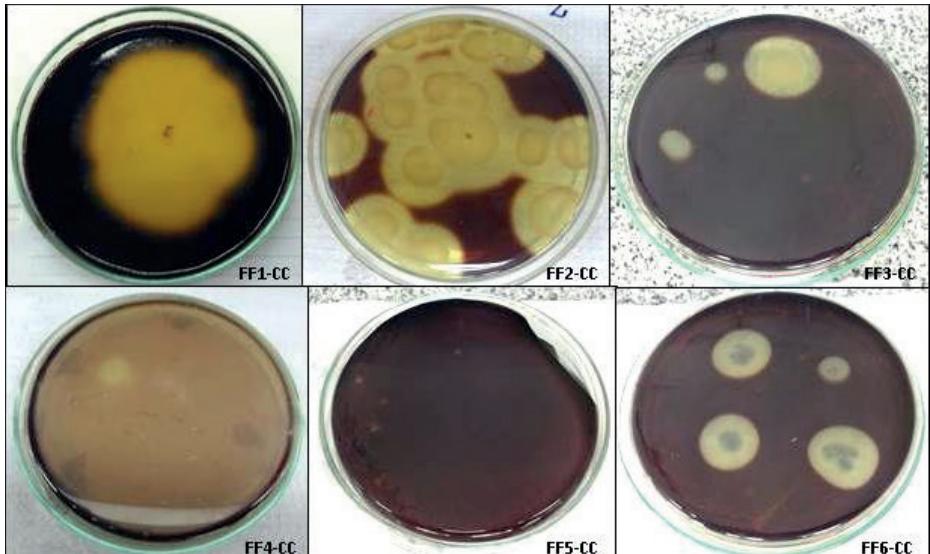


Figura 5- Linhagens de fungos isolados da casca de café após 5 dias inoculados em meio CMC 1% e corados com Lugol 10%.

Fenoloxidase

A atividade enzimática da Fenoloxidase dos isolados foi avaliada inoculando-os em meio contendo ácido gálico. Os resultados foram considerados positivos quando foi verificada a formação de um halo de cor âmbar em volta das colônias, característico da “Reação de Bavendamm”. Dos fungos isolados da casca de café, apenas o FF6-CC apresentou a formação do halo de cor âmbar, indicando a presença da enzima Fenoloxidase.

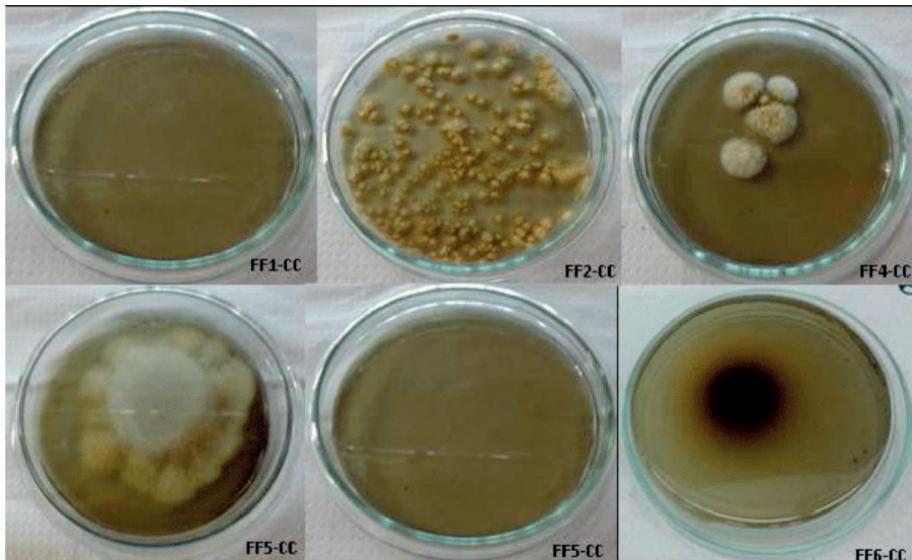


Figura 6- Linhagens fúngicas isoladas da casca de café após 5 dias inoculados em meio ágar- malte enriquecido com 5% de ácido gálico.

Os isolados foram analisados quanto à capacidade de produzir Tanase, Celulase e Fenoloxidase através do índice enzimático (IE). Segundo Lealem e Gashe (1994) para considerar um micro-organismo bom produtor de enzimas extracelular o índice enzimático deve ser maior ou igual a 2.

	Ácido Tântico 1%		CMC 1%		Ácido Gálico 0,5%		Índice Enzimático (IE)			
	Isolados	Colônia	Halo	Colônia	Halo	Colônia	Halo	Tanase	Celulase	Fenoloxidase
FF1-CC	+	**	+	ND	-	ND		1,34
FF2-CC	+	**	+	**	+	ND		1,23	1,55
FF3-CC	+	**	+	**	+	ND		1,24	1,40
FF4-CC	-	ND	+	ND	+	ND	
FF5-CC	-	ND	-	ND	-	ND	
FF6-CC	+	**	+	**	+	**		2,87	2,35	1,75

Tabela 3: Avaliação comparativa do desenvolvimento dos isolados da casca de café.

+: Presença de colônias, -: Ausência de colônias; ** Presença de halo, ND: ausência de halo, : ausência de índice enzimático.

A tabela mostrada acima nos indica que dos fungos inoculados no meio contendo 1% de ácido tânico, 66,7% conseguiram se desenvolver em colônias e formaram halo de degradação, confirmando que a enzima tanase foi expressa no meio de forma extracelular. 83,3% dos isolados formaram colônias no meio sintético contendo CMC como única fonte de carbono. Destes, 50% produziram halo de degradação, evidenciando a produção da celulase extracelular nos isolados. Já no meio ágar-malte suplementado com 0,5% de ácido gálico, 66,7% dos fungos desenvolveram colônias, porém apenas um isolado apresentou formação de halo e consequentemente expressão extracelular da fenoloxidase.

Dentre cada espécie de fungos filamentosos inicialmente isolados e identificados, que apresentaram a formação da colônia e do halo de degradação, foi calculado seu respectivo índice enzimático. Analisando por fim o valor do resultado do índice mostrado na tabela, pôde-se perceber que apenas o fungo filamentoso do gênero *Cladosporium* (FF6-CC) apresentou bom potencial para produção de enzimas extracelular, uma vez que foi a única espécie a expressar índice enzimático superior ou igual a 2.

CONCLUSÃO

Segundo os resultados obtidos observou-se que, o fungo FF6-CC (possivelmente pertencente ao gênero *Cladosporium*) apresentou o maior índice enzimático para todas as atividades enzimáticas avaliadas (tanase, celulase e fenoloxidase). Desta forma, esta cepa apresenta um potencial promissor para uso em processos biotecnológicos como, por exemplo, degradação de materiais lignocelulósicos para a produção de biocombustíveis, tratamentos de efluentes, indústria alimentícia e síntese de compostos químicos de interesse industrial.

REFERÊNCIAS

- 1- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Quím. Nova*, Vol. 34, N. 10, p. 1729-1738, 2011.
- 2- ALMEIDA, D. G.; SILVA, M. G. C.; SOUZA, F. S.; SILVA, D. D. L.; MACIEL, C. C. S.; TAKAKI, G. M. C.; GUSMÃO, N. M. Produção de celulase, polifenoloxidase e tanase por fungos filamentosos. IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão. Recife, 2009.
- 3- ANDRADE, A.P.S. Análise Química e Avaliação do Potencial Alelopático da Casca do Café (*Coffea arabica* L.). UFU, Inst. de Quím. Uberlândia, 2009.
- 4- BAGGIO, J. Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (*coffea arábica* L.) como provável fonte de substâncias bioativas. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

5- BATTESTIN, V. Produção, purificação, caracterização e aplicação da tanase de *Paecilomyces Variotii*. 2007. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

6- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. *Alim. Nutr.* Araraquara, v. 15, n. 1, p.63-72, 2004.

7- CASTRO, M. A.; PEREIRA Jr. N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrolise de resíduos agroindustriais. *Quím. Nova*, v. 33, p. 181-188, 2010.

8- CONCEIÇÃO, D. M.; ANGELIS, D. A.; BIDOIA, E. D.; ANGELIS, D. F. Fungos filamentosos isolados do rio Atibaia, SP e refinaria de petróleo biodegradadores de compostos fenólicos. *Arq. Inst. Biol.*, São Paulo, v.72, n.1, p.99-106, jan./mar., 2005.

9- DALVI, L. P. Qualidade dos cafés verde-cana e cereja preparados por via úmida. 70 f. Tese (Doutorado) - Curso de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

10- GONÇALVES, H. B. Produção de tanases por *Emericella nivea*: purificação e caracterização bioquímica. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2010.

11- HALAL, S.L.M. Composição, processamento e qualidade do café. 47 f. TCC (Graduação) Curso de Química de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

12- HARGREAVES, P. I. Bioprospecção de novas celulases de fungos provenientes da floresta amazônica e otimização de sua produção sobre celulignina de bagaço de cana. 88 f 44 Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

13- KONEMAN, E.W.; ALLEN, S.D.; JANDA, W.M.; SCHRECKENBERGER, P.C. e WINN, J.W.C. Diagnóstico Microbiológico: Texto e Atlas Colorido. 5. ed. Rio de Janeiro: Medsi, 2001. 1465p.

14- LEALEM, F.; GASHE, B. A. Amylase production by a gram-positive bacterium isolated from fermenting tef (eragrostis tef). *Journal of Applied Bacteriology*, v. 77, n.1, p. 348-352, 1994.

15- MAPA, Departamento do Café. FUNCAFÉ: Relatório de Atividades 2012. Brasília, 2013.

16- MAPA, Secretaria de Defesa Agropecuária. Manual de Análise Sanitária de Sementes. Brasília, 2009.

17- MORAES, A. M. L.; PAES, R. de A.; HOLANDA, V. L. Conceitos e métodos para a formação de profissionais em laboratórios de saúde. Volume 4. Editora da EPSJV, IOC/Fiocruz: Rio de Janeiro, 2009.

18- MORAES, I. V. M. Dossiê técnico: processamento de café. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

19- NAIEM H.; NADAF; JAI S. GHOSH .Production, purification and characterization of tannase from *Rhodococcus NCIM 2891*. *Curr. Res. J. Biol. Sci.*, 3(3): 246-253, 2011.

20- NIGAM, P.S. e PANDEY, A. Biotechnology for Agro-industrial Residues Utilization. Ed. Springer: 2009. 46

21- NUNES, T. E. T. Atividade celulolítica de isolados de actinomicetos oriundos de processo de compostagem frente a diferentes temperaturas. 2010. 17 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

22- PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R. e ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. Biochem. Eng. J., 6:153–162. 2000.

23- RATHINAVELU, R.; GRAZIOSI, G. Uso Alternativo potencial de detritos e subprodutos do café. ICS-UNIDO, Org. Intern. do Café. Trieste, 2005.

24- RIBEIRO, B. B. Parâmetros qualitativos do café cereja descascado, natural e desmucilado. 39 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Cafeicultura, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais Campus Muzambinho, Muzambinho, 2009. 47

25- ROCHA, N. R. A. F. Produção de celulase por fermentação submersa empregando resíduos agroindustriais para a produção de etanol. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

26- ROSATTO, S. S; FREIRE, R. S; DURÁN, N; KUBOTA, L. K. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. Quím. Nova, v.24, n.1, 77-86, São Paulo Jan./Fev. 2001.

CAPÍTULO 10

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EMPREGADAS EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS BRASILEIROS

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Maurício Zimmer Ferreira Arlindo

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/3210228039036005>

Andressa Rossatto

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/8768981689402459>

Taiana Denardi de Souza

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/9091707282465897>

Christiane Saraiva Ogrodowski

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/8116025719555708>

RESUMO: A contaminação microplástica tem recebido cada vez mais atenção dos pesquisadores. Com isso, surgem diferentes métodos de identificação e caracterização de amostras destas partículas para a verificação de sua presença no ecossistema aquático. Os diferentes métodos têm como objetivo determinar características físicas ou químicas

das partículas, sendo as mais empregadas as técnicas microscópicas e espectroscópicas. Esse tipo de informação é capaz de determinar como as partículas plásticas entraram no ambiente, e também possíveis riscos que elas podem causar ao ecossistema. Dentre as técnicas descritas na literatura, predominam a utilização de microscopias para as caracterizações físicas como formatos, tamanhos e colorações. Já as caracterizações químicas se dividem entre espectroscopia FT-IR, FT-IRATR e espectroscopia Raman, que visam definir a identidade polimérica da amostra. Estudos demonstram que no Brasil, os tipos de microplásticos mais encontrados são Polipropileno e Polietileno, os quais podem provocar danos ao ambiente. Com isso, fica evidente a importância do monitoramento destes poluentes e o desenvolvimento de técnicas padronizadas para sua identificação e caracterização.

PALAVRAS - CHAVE: Microscópicas; Espectroscópicas; Identificação; Contaminação Microplástica.

MICROPLASTIC CHARACTERIZATION TECHNIQUES APPLIED TO BRAZILIAN AQUATIC ECOSYSTEMS

ABSTRACT: Microplastic contamination has received increasing attention from researchers. With that, different methods of identification and characterization of samples of these particles appear to verify their presence in the aquatic ecosystem. The different methods aim to determine the physical or chemical characteristics of the particles, the most used being microscopic and spectroscopic techniques. This type of

information can determine how the plastic particles got into the environment, and also possible risks that they can cause to the ecosystem. Among the techniques described in the literature, the use of microscopies for physical characterizations such as shapes, sizes and, colors predominates. The chemical characterizations are divided between FT-IR spectroscopy, FT-IR ATR and Raman spectroscopy, which aim to define the sample's polymeric identity. Studies show that in Brazil, the most common types of microplastics are Polypropylene and Polyethylene, which can cause damage to the environment. With that, it becomes evident the importance of monitoring these pollutants and the development of standardized techniques for their identification and characterization.

KEYWORDS: Microscopic; Spectroscopic; Identification; Microplastic Contamination.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação de ecossistemas aquáticos por lixo plástico tem aumentado a cada ano. De acordo com Lebreton et al. (2018), a Grande Porção de Lixo do Pacífico está aumentando e já conta com contaminantes de diversas partes do mundo, e cerca de 94% dessa ilha é composta por microplásticos (MPs). Esses poluentes têm a capacidade de absorverem compostos orgânicos, que podem ser ingeridos por diversas espécies marinhas, provocando alterações em seus organismos (DELLA TORRE et al., 2014; TOURINHO; IVAR DO SUL; FILLMANN, 2010) ou até mesmo um desequilíbrio na cadeia alimentar (PRATA et al., 2019). Entretanto, ainda não há um protocolo padronizado para a caracterização e tratamento de amostras contaminadas com MPs. Por isso, o presente trabalho tem como objetivo agregar dados referentes as técnicas de caracterização empregadas em estudos brasileiros para determinação destes poluentes, e assim apresentar as diferenças entre cada uma delas.

2 | METODOLOGIA

A pesquisa bibliográfica foi realizada nas bases de dados *Science Direct* e no Portal de periódicos da CAPES, no mês de setembro de 2020. As palavras-chave utilizadas foram “*Microplastics in Brazil*” e “*Microplastics in Brazilian Waters*”, limitando o período de publicação de 2014 a 2020, e a procura para apenas periódicos de pesquisa. Os artigos científicos foram comparados e foram sintetizadas informações sobre as técnicas de caracterização empregadas, bem como seus papéis na identificação de amostras.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa bibliográfica apresentou resultado de busca de 323 artigos para as palavras-chave “*Microplastics in Brazil*” e 172 para “*Microplastics in Brazilian Waters*”. Destes últimos, as informações foram compiladas e sete artigos foram selecionados por conterem uma descrição completa dos métodos utilizados para a caracterização dos MPs,

tendo descritos as técnicas de amostragem, tratamento, identificação e quantificação. As regiões de onde as amostras foram coletadas ficam distantes umas das outras, o que evidencia a presença de MPs em grande parte do território nacional. Observando a Tabela 1, nota-se que as amostras são de tipos e locais diferentes. Também há variação entre as técnicas de amostragem e tratamento empregadas, logo não há uma possibilidade de comparação entre as mesmas.

Local de Amostra	Tipo de amostra	Periódico Publicado	Referência
Baía de Guanabara - RJ	Águas da Superfície	<i>Marine Pollution Bulletin</i>	OLIVATTO et al., 2019
Baía de Guanabara - RJ	Sedimentos	<i>Marine Pollution Bulletin</i>	BAPTISTA NETO et al., 2019
Enseada de Jurujuba - RJ	Águas da Superfície	<i>Marine Pollution Bulletin</i>	CASTRO et al., 2016
Fernando de Noronha (PE), Trindade (ES) e Abrolhos (BA)	Águas da Superfície	<i>Water, Air, and Soil Pollution</i>	IVAR DO SUL; COSTA; FILLMANN, 2014
Praia urbana de Meireles - CE	Peixes da Região	<i>Marine Pollution Bulletin</i>	DANTAS et al., 2020
São Caetano de Odivelas, Salinópolis; Algodoal - PA	Anêmonas do Mar	<i>Environmental Pollution</i>	MORAIS et al., 2020
Rio Negro, Solimões e Amazonas - AM	Sedimentos	<i>Science of the Total Environment</i>	GEROLIN et al., 2020

Tabela 1 - Informações dos artigos coletados

Após aplicados os tratamentos julgados necessários pelos autores, sejam digestões orgânicas, lavagens com solventes etc., as análises de caracterização seguem um padrão. Todos os artigos apresentam o uso de algum modelo de microscópio para a observação das características físicas dos MPs. Através destes equipamentos, podem ser realizadas análises de formato, tamanho e coloração, características importantes para determinar possíveis fontes de contaminação, bem como o desgaste das partículas.

Como visto por (CASTRO et al., 2016), a presença de partículas com cantos afiados ou pontiagudos indica que há o desgaste de macrolásticos, o que se caracteriza por ser uma fonte de contaminação secundária. Já a presença de micropartículas esféricas indica uma fonte primária de contaminação, ou seja, plásticos que foram confeccionados na escala microscópica, que normalmente são empregados em produtos de higiene ou abrasivos.

A fim de complementar a categorização das partículas, é citado o uso de câmeras e softwares auxiliares nas análises microscópicas. Assim, é possível gerar imagens de alta resolução para uma análise mais precisa das partículas, além de permitir que as mesmas sejam armazenadas e comparadas com estudos futuros.

Para a determinação dos materiais que compõem os MPs, alguns estudos empregam análises espectroscópicas, e assim é possível se determinar as características químicas das partículas. Como podemos observar na Tabela 2, os estudos de Olivatto et al., 2019, Castro et al., 2016 e Morais et al., 2020 citam o uso de espectroscopia Infravermelha com Transformadas de Fourier (FT-IR). Este método de análise consiste em medir as vibrações e o estiramento de ligações entre moléculas e átomos, pois determinados grupos funcionais apresentam comportamentos distintos quando absorvem energia em diferentes comprimentos de ondas (PAVIA, 2010). De simples modo, a Transformada de Fourier permite gerar um espectro referente a cada tipo de vibração, e esse espectro pode ser comparado com informações já obtidas por outros estudos, ou também com bases de dados preexistentes, como a OPUS Database, pertencente a Bruker. Já no estudo de Dantas et al. (2020), o método aplicado para a identificação da composição química das partículas se baseia na espectroscopia Raman, que ao invés de analisar a absorção da energia, foca na difusão da luz emitida, podendo assim analisar através de um espectro as vibrações intramoleculares e intermoleculares (SALA, 2008).

Métodos empregados	Composições Químicas	Referência
Microscópio e FT-IR ATR	PE, PP, <i>n.i.</i>	OLIVATTO et al., 2019
Microscópio e FT-IR ATR	PE e PP	CASTRO et al., 2016
Microscópio e FT-IR ATR	PET, PP, PA, PU, PE, ABS, PS e RA	MORAIS et al., 2020
Microscópio e Espectroscopia Raman	PES, TFTA e Ft-Cu	DANTAS et al., 2020

Tabela 2 - Métodos empregados e composições químicas dos MPs

Polietileno (PE), polipropileno (PP), politereftalato de polietileno (PET), poliamida (PA), poliuretano (PU), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), rayon (RA), poliestireno (PS), polietileno expandido (PES), ftalocianina de cobre (Ft-Cu), teraftalamida(TFTA/Kevlar), não identificado (N/I).

Para auxiliar na obtenção de um espectro mais limpo, é utilizada uma tecnologia de Refletância Total Atenuada (ATR). Esse método consiste em utilizar um cristal ou um jogo de espelhos para compactar e aumentar a intensidade da luz infravermelha emitida antes de chegar na amostra (PAVIA, 2010). Devido ao uso destas técnicas, pode ser observada a presença de polietileno ou poliuretano em três dos quatro artigos, sendo estes plásticos

potencialmente perigosos por possuírem a característica de adsorverem poluentes orgânicos em suas superfícies (CASTRO *et al.*, 2016).

4 | CONCLUSÕES

Embora ainda poucos, os estudos relatados no Brasil sobre a contaminação microplástica mostram que esse tipo de contaminante já pode ser identificado em vários ecossistemas aquáticos. Torna-se necessária a criação de um padrão de técnicas que possa ser empregado para a análise destes contaminantes, que tende a aumentar com o passar dos anos. Destaca-se também a importância do monitoramento destas partículas, uma vez que estejam no ambiente, podem causar um desequilíbrio ambiental.

REFERÊNCIAS

- BAPTISTA NETO, José Antonio; DE CARVALHO, Diego Gomes; MEDEIROS, Kidian; DRABINSKI, Thiago L.; DE MELO, Gustavo Vaz; SILVA, Rafael Cuellar O.; SILVA, Diogo Ceddia Porto; DE SOUSA BATISTA, Leandro; DIAS, Gilberto Tavares Macedo; DA FONSECA, Estefan Monteiro; DOS SANTOS FILHO, João Regis. **The impact of sediment dumping sites on the concentrations of microplastic in the inner continental shelf of Rio de Janeiro/Brazil.** Marine Pollution Bulletin, Reino Unido, vol. 149, no. August, p. 110558, 2019. doi 10.1016/j.marpolbul.2019.110558.
- CASTRO, Rebeca Oliveira; SILVA, Melanie L.; MARQUES, Mônica Regina C.; DE ARAÚJO, Fábio V. **Evaluation of microplastics in Jurujuba Cove, Niterói, RJ, Brazil, an area of mussels farming.** Marine Pollution Bulletin, Reino Unido, vol. 110, no. 1, p. 555–558, 2016. doi 10.1016/j.marpolbul.2016.05.037.
- DANTAS, Natália C.F.M. F M; DUARTE, Oscar S.; FERREIRA, Wellington C.; AYALA, Alejandro P.; REZENDE, Carla F.; FEITOSA, Caroline V. **Plastic intake does not depend on fish eating habits: Identification of microplastics in the stomach contents of fish on an urban beach in Brazil.** Marine Pollution Bulletin, Reino Unido, vol. 153, no. February, p. 110959, 2020. doi 10.1016/j.marpolbul.2020.110959.
- DELLA TORRE, C.; BERGAMI, E.; SALVATI, A.; FALERI, C.; CIRINO, P.; DAWSON, K. A.; CORSI, I. **Accumulation and Embryotoxicity of Polystyrene Nanoparticles at Early Stage of Development of Sea Urchin Embryos *Paracentrotus lividus*.** Environmental Science & Technology, Washington, DC, EUA vol. 48, no. 20, p. 12302–12311, 21 Oct. 2014. doi 10.1021/es502569w.
- GEROLIN, C.R.; PUPIM, F.N.; SAWAKUCHI, A.O.; GROHMANN, C.H.; LABUTO, G.; SEMENSATTO, D.; RAMAKRISHNA, K; RATHOD, Aditi; MURTHY, B S. **Microplastics in sediments from Amazon rivers, Brazil.** Science of the Total Environment, Holanda , p. 136126, Aug. 2020. doi 10.1016/j.scitotenv.2020.141604.
- IVAR DO SUL, Juliana A.; COSTA, Monica F.; FILLMANN, Gilberto. **Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the western Tropical Atlantic Ocean.** Water, Air, and Soil Pollution, Holanda vol. 225, no. 7, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2004-z>.

LEBRETON, L.; SLAT, B.; FERRARI, F.; SAINTE-ROSE, B.;AITKEN, J.; MARTHOUSE, R.; HAJBANE, S.; CUNSOLO, S.; SCHWARZ, A.; LEVIVIER, A.; NOBLE, K.; DEBELJAK, P.; MARAL, H.; SCHOENEICH-ARGENT, R.; BRAMBINI, R.; REISSER, J. **Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic.** *Scientific Reports*, Londres, Reino Unido, vol. 8, no. 1, p. 4666, 22 Dec. 2018. doi 10.1038/s41598-018-22939-w.

MORAIS, L. M.S. S; SARTI, F.; CHELAZZI, D.; CINCINELLI, A.; GIARRIZZO, T.; MARTINELLI FILHO, J. E. **The sea anemone *Bunodosoma cangicum* as a potential biomonitor for microplastics contamination on the Brazilian Amazon coast.** *Environmental Pollution*, Reino Unido, vol. 265, p. 114817, 2020. doi 10.1016/j.envpol.2020.114817.

OLIVATTO, Glaucia P.; MARTINS, Maria Clara T.; MONTAGNER, Cassiana C.; HENRY, Theodore B.; CARREIRA, Renato S. **Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, Reino Unido, vol. 139, no. December 2018, p. 157–162, 2019. doi 10.1016/j.marpolbul.2018.12.042.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R.; PAVIA LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R., D L. **Introdução à Espectroscopia.** 4th ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PRATA, Joana Correia; DA COSTA, João P.; LOPES, Isabel; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa. **Effects of microplastics on microalgae populations: A critical review.** *Science of the Total Environment*, Holanda, vol. 665, p. 400–405, 2019. doi 10.1016/j.scitotenv.2019.02.132.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho.** 2nd ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.

TOURINHO, Paula S.; IVAR DO SUL, Juliana A.; FILLMANN, Gilberto. **Is marine debris ingestion still a problem for the coastal marine biota of southern Brazil?** *Marine Pollution Bulletin*, Reino Unido, vol. 60, no. 3, p. 396–401, 2010. doi 10.1016/j.marpolbul.2009.10.013.

CAPÍTULO 11

PIRÓLISE SUAVE DE BRIQUETES DE COPRODUTOS AGROINDUSTRIALIS

Data de aceite: 01/07/2021

Data da submissão: 04/06/2021

Amanda de Araújo Drago

Universidade Federal da Integração Latino-Americanana, Campus Foz do Iguaçu
Foz do Iguaçu-PR
<http://lattes.cnpq.br/1231611615710991>

Victória Oliveira Diaz de Lima

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia.
Palotina-PR
<http://lattes.cnpq.br/6616661682554952>

Débora Hungaro Micheletti

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenheira de Energia.
Palotina-PR
<http://lattes.cnpq.br/7174805762530986>

Aline Bavaresco dos Santos

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas
Palotina-PR
<http://lattes.cnpq.br/1098847351310417>

Adriana Ferla de Oliveira

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas
Palotina-PR
<http://lattes.cnpq.br/8320953119053085>

RESUMO: As atividades agroindustriais produzem uma série de resíduos que quando aproveitados, passam a ser coprodutos. Um dos inconvenientes desses resíduos está na baixa densidade, elevado volume, dificuldade de armazenamento e transporte. Uma alternativa pode ser a produção de biocombustíveis sólidos, como pellets e briquetes, concentrando energia por unidade de volume. As características energéticas ainda podem ser melhoradas por tratamentos térmicos de pirólise, que aumentam a densidade energética e diminuem a umidade dos biocombustíveis. O presente trabalho teve como objetivo submeter briquetes de pó de serra de eucalipto com 15% de torta de nabo forrageiro (B1), e pó de serra de eucalipto com 25% de sabugo de milho (B2) à pirólise suave, torrefação e realizar a caracterização físico-química e energética dos mesmos. Os briquetes foram torrificados em reator aquecido em forno mufla a uma taxa de aquecimento de $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ com temperatura inicial igual à temperatura ambiente até a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantida durante 30 min. As amostras antes e após a torrefação foram caracterizadas por análise imediata, método ASTM (D-3.172 até D-3.175) e poder calorífico superior (PCS) pela norma ABNT (NBR 8633). Os resultados obtidos indicaram que ambos os briquetes B1 e B2 diferiram estatisticamente em seus teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo, cinzas e poder calorífico superior quando comparados antes e após a torrefação. Para B1 o PCS aumentou de 17,42 para 27,97 $\text{MJ}.\text{kg}^{-1}$ e para B2 de 17,73 para 24,27 $\text{MJ}.\text{kg}^{-1}$. O briquete B2 diferiu de B1 com PCS superior e o teor de cinzas inferior, características desejáveis

para um biocombustível. Pode-se concluir que a torrefação dos briquetes, produziu um incremento no PCS, agregando valor a um biocombustível produzido a partir de coprodutos agroindustriais.

PALAVRAS - CHAVE: Biomassa. Coproduto. Pirólise. Torrefação. Energia.

MILD PYROLYSIS OF AGROINDUSTRIAL COPRODUCTS BRIQUETTES

ABSTRACT: Agroindustrial activities produce a series of residues that, when used, become co-products. One of the inconveniences of these residues is their low density, high volume, difficulty in storing and transporting them. An alternative could be the production of solid biofuels, such as pellets and briquettes, concentrating energy per unit of volume. The energy characteristics can still be improved by thermal pyrolysis treatments, which increase the energy density and reduce the moisture content of biofuels. The present work had as objective to submit eucalyptus saw dust briquettes with 15% of radish forage cake (B1), and eucalyptus saw dust briquettes with 25% corncob (B2) to mild pyrolysis, roasting and to carry out the physicochemical and energetic characterization of them. The briquettes were roasted in a reactor heated in a muffle furnace at a heating rate of $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ with an initial temperature equal to room temperature up to a temperature of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, maintained for 30 min. The samples before and after roasting were characterized by immediate analysis, ASTM method (D-3172 to D-3,175) and higher calorific value (PCS) according to the ABNT standard (NBR 8633). The results obtained indicated that both briquettes B1 and B2 differed statistically in their moisture content, volatile materials, fixed carbon, ash and higher calorific value when compared before and after roasting. For B1 the PCS increased from 17.42 to $27.97\text{ MJ}.\text{kg}^{-1}$ and for B2 from 17.73 to $24.27\text{ MJ}.\text{kg}^{-1}$. Briquette B2 differed from B1 with higher PCS and lower ash content, desirable characteristics for a biofuel. It can be concluded that the roasting of briquettes produced an increase in PCS, adding value to a biofuel produced from agro-industrial co-products.

KEYWORDS: Biomass. Co-product. Pyrolysis. Torrefaction. Energy.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma grande extensão agrícola e florestal extremamente produtiva, com agroindústrias fortes no mercado nacional e internacional. O agronegócio brasileiro alcançou participação de 26,6% no Produto Interno Bruto (PIB) em 2020. Embora sendo o setor mais impactado pela pandemia, as agroindústrias ainda tiveram participação de 8,7% no (PIB) brasileiro (CEPEA, 2020; EMBRAPA, 2021).

Apesar do crescimento do agronegócio e sua importância para a economia do Brasil, existe uma preocupação com a quantidade e a diversidade de coprodutos agroindustriais consequentes da colheita e do processamento dos produtos agrícolas (TEIXEIRA *et al.*, 2014). Os resíduos gerados nas atividades agroindustriais podem ser chamados de coprodutos, uma vez que são matérias-primas não utilizadas de imediato e com possível emprego na alimentação animal e produção de energia.

A baixa densidade de alguns resíduos agrícolas e agroindustriais como: serragem

de madeira, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar pode apresentar dificuldades operacionais de estocagem, transporte, manuseio e processamento (ERIKSSON; PRIOR, 1990; DIAS *et al.*, 2012). No entanto, existem tecnologias de conversão dessa biomassa em biocombustíveis que tornam os resíduos, coprodutos para energia (BONASSA *et al.*, 2018).

A compactação de coprodutos para a produção de briquetes e pellets é uma alternativa, pois agrupa valor a essa matéria-prima e possibilita maior desenvolvimento de sua cadeia produtiva (TEIXEIRA *et al.*, 2018; NOGUEIRA; LORA, 2003).

Outra maneira de incrementar o potencial energético é através de tratamentos térmicos, como os processos de torrefação e carbonização, os quais aumentam a densidade energética e diminuem a umidade do resíduo ou biocombustível (PROTÁSSIO *et al.*, 2012 apud PRINS *et al.*, 2006).

O processo de torrefação pode ser definido como uma pirólise suave ou como uma pré-carbonização, que consiste no tratamento da biomassa a temperaturas de 200 a 300 °C na ausência de oxigênio ou com presença reduzida deste (TUMULURU *et al.*, 2011). Logo, a torrefação irá resultar em um material intermediário entre a biomassa e o carvão. Neste processo será concentrada a energia da biomassa em um produto formado em curto período de tempo, baixas taxas de aquecimento e temperaturas moderadas, permitindo reter os voláteis de maior poder calorífico no próprio produto (LUEGO; FELFLI; BEZZON, 2009).

Assim, o presente estudo teve como objetivo submeter briquetes produzidos com pó de serra de eucalipto e torta de nabo forrageiro e a partir de pó de serra de eucalipto e sabugo de milho, ao processo de torrefação, além de realizar a caracterização físico-química e energética desses.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo, utilizou-se briquetes produzidos em briquetadeira modelo Lippel BL 95/210, com 85% pó de serra de eucalipto e 15% de torta de nabo forrageiro, Briquete 1 (B1), e com 75% pó de serra de eucalipto e 25% de sabugo de milho, Briquete 2 (B2). Escolheu-se aleatoriamente briquete B1 e B2 e retirou-se por corte com serra manual três discos de 2 cm de cada.

As análises físico-químicas e energética dos briquetes foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica e no Laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal do Paraná UFPR - Setor Palotina.

Os discos foram submetidos à torrefação em um reator aquecido em forno mufla, com taxa de aquecimento de 1,7 °C min⁻¹ até a temperatura de 300 °C, mantida durante 30 minutos, segundo metodologia adaptada de Protássio *et al.*, (2012).

A serragem obtida a partir do corte dos discos dos briquetes, chamada de *in natura*

e as amostras a partir do quarteamento dos discos submetidos a torrefação, chamadas de torrificadas foram submetidas a determinação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo por análise imediata segundo o método ASTM D-3.172 até D-3.175 (ASTM, 1983). O poder calorífico superior (PCS) foi determinado em bomba calorimétrica pela norma ABNT-NBR 8633 (ABNT, 1984).

Após o término das análises em laboratório os dados foram tabulados e submetidos à análise de variância (ANOVA) e posteriormente ao Teste de Tukey a um nível de significância de 95%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 é possível visualizar o aspecto da amostra de um briquete B2 na forma *in natura*, e após passar pelo reator em forno mufla, torrificado.



Figura 1 - Briquete B2 *in natura* e torrificado.

Na tabela 1, são apresentados os valores médios para os teores de umidade (U%), cinzas (CZ%), materiais voláteis (MV%) e carbono fixo (CF%) para as amostras *in natura* e torrificadas, dos briquetes B1 e B2, respectivamente.

Amostras		Variáveis Analisadas				
		Umidade (U) (%)	Materiais Voláteis (MV) (%)	Carbono Fixo (CF) (%)	Cinzas (CZ) (%)	Poder Calorífico Superior (PCS) (MJ.kg ⁻¹)
B1	<i>In natura</i>	10,18 b	83,05 b	14,25 b	2,70 a	17,42 b
	Torrificada	2,09 a	28,62 a	65,52 a	5,86 b	27,97 a
B2	<i>In natura</i>	10,78 b	79,56 b	14,52 b	5,92 a	17,73 b
	Torrificada	4,49 a	31,49 a	54,24 a	14,27 b	24,27 a

Tabela 1 - Análise imediata e Poder Calorífico Superior para as amostras *in natura* e torrificada dos briquetes B1 e B2.

Letras iguais (à direita da média) indicam igualdade estatística a 5 % de probabilidade. Letras diferentes indicam diferença estatística a 5 % de probabilidade.

Como pode-se observar na Tabela 1, os teores de materiais voláteis e de carbono fixo são inversamente proporcionais. Durante a queima, combustíveis com elevados teores de voláteis, geralmente aqueles *in natura*, liberam vapores de água, CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves (KHAN *et al.* 2009). Essa volatilização acontece muito rápido diferente do que ocorre com combustíveis com altos teores de carbono fixo que tendem a queimar lentamente, com longo tempo de residência na fornalha para a queima total, quando comparados com combustíveis que possuem um baixo índice de carbono fixo (BRAND, 2010).

Tanto para B1 como B2 houve diferença significativa para os teores de U, MV, CF, CZ e para PCS antes e após a torrefação. Destaca-se a diminuição considerável da umidade e o aumento do PCS para B1 e B2 após torrefação.

O aumento do teor de cinzas pode ser explicado pelo fato de que, na torrefação ocorre a perda de voláteis de baixo peso molecular e os componentes inorgânicos não volatilizam, permanecendo no produto sólido final, ocorrendo assim sua concentração. Essas cinzas são indesejáveis, pois contribuem diminuindo o poder calorífico e pela sua ação abrasiva nos equipamentos metálicos e redução do tempo de vida útil dos mesmos (PROTASIO *et al.*, 2011a).

Os valores observados nas amostras *in natura* de B1 e B2 para U, MV, CF, CZ, foram de acordo com os valores propostos na literatura para a madeira de diferentes espécies de Eucalipto (BRITO; BARRICHELO, 1978; SETTE Jr. *et al.*, 2018).

Segundo a literatura de Protásio *et al.* (2011b), realizaram a compactação de briquetes de serragem de eucalipto e obtiveram uma umidade de 6,29%, e briquetes de resíduos de milho resultaram em 6,52% de umidade. Alves, Barcellos e Abud (2016), realizaram a compactação de sabugo de milho, obtendo teor de umidade de 10,92%, teor de voláteis de 88,54%, teor de carbono fixo de 9,47% e cinzas de 1,99%. Com a redução do teor de umidade, a armazenagem se torna mais viável, considerando que a probabilidade da degradação por fungos diminui (HAKKOU *et al.* 2006).

O poder calorífico da biomassa torrada dependerá do teor final de voláteis e cinzas. O teor de materiais voláteis compreende os gases desprendidos no início a combustão, como o hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e dióxido de carbono. Já o teor de cinzas corresponde aos óxidos minerais que restaram da combustão (FELFLI; LUENGO; SOLER, 2003).

Quando comparados os briquetes torrificados B1 e B2, observa-se que houve diferença significativa para as variáveis analisadas antes e após a torrefação. O briquete B2 apresentou menor teor de umidade e cinzas, e maior poder calorífico superior, resultados desejados quando se busca um biocombustível para uso energético. Segundo Araújo *et al.* (2016), a torrefação dos briquetes produz um material mais estável e com maior teor de energia, que é observado pelo aumento do poder calorífico superior após a torrefação (Tabela 1).

Amostras	Variáveis Analisadas				
	Umidade (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Poder Calorífico Superior (PCS) (MJ.kg ⁻¹)
B1	4,50 b	31,49 b	54,24 b	14,27 b	24,27 b
B2	2,09 a	28,62 a	65,52 a	5,86 a	27,97 a

Tabela 2 - Comparação das amostras B1 e B2 torrificadas.

Letras iguais (à direita da média) indicam igualdade estatística a 5 % de probabilidade. Letras diferentes indicam diferença estatística a 5 % de probabilidade. CV%: Coeficiente de Variação.

Protásio *et al.* (2011b), realizaram a compactação de briquetes de serragem de eucalipto, onde obtiveram um poder calorífico de 18,46 MJ.kg⁻¹. Realizaram também a compactação de briquetes de resíduos de milho e obtiveram um poder calorífico de 18,89 MJ.kg⁻¹. Com isso, pode-se observar que os valores obtidos de PCS (*in natura*) estão próximos aos observados em literatura, o que propicia o uso dos briquetes para finalidades energéticas.

O eucalipto é amplamente utilizado, devido ao seu crescimento considerado como rápido, alta produtividade e facilidade de adaptabilidade, para produção de papel e celulose, painéis e carvão vegetal, principalmente para a indústria siderúrgica (ARAUJO *et al.*, 2016). Considerando a proximidade dos valores de U, MV, CF, CZ e PCS deste trabalho com a literatura da madeira de eucalipto, amplamente conhecida e usada, é possível verificar que as amostras B1 e B2 podem ser utilizadas *in natura* e torrificadas, sendo que quando torrificadas, apresentam melhor desempenho energético.

CONCLUSÃO

Conclui-se, a partir dos resultados da análise imediata e dos valores de poder calorífico obtidos, que os briquetes *in natura* apresentaram características físico-químicas e energéticas semelhantes a aquelas verificadas para briquetes de madeira usualmente comercializadas, como o eucalipto.

O tratamento que demonstrou os melhores resultados foi o tratamento B1, pois apresentou uma maior concentração de carbono fixo e maior valor energético agregado. Portanto, a aplicação do processo de torrefação apresentou-se como um método interessante para eliminar algumas desvantagens da biomassa *in natura* e incrementar o poder calorífico do biocombustível.

REFERÊNCIAS

- ALVES, D. A. H.; BARCELLOS, K. M.; ABUD, A. K. S. Caracterização de Briquetes Obtidos a partir de resíduos do beneficiamento da mandioca e do Milho. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 18, n. 1, p. 41-48, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633: Carvão vegetal – determinação do poder calorífico**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTMD-3.172 até D-3.175: Standard Methods for proximate analysis of coal and coke**. Philadelphia, 1983.
- ARAUJO, S.; BOAS, M. A. V.; NEIVA, D. M.; CARNEIRO, A. C.; VITAL, B.; BREGUEZ, M.; PEREIRA, H. **Efecto de a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures**. Biomass and Bioenergy. v.90, p. 181-186, 2016.
- BONASSA, G.; SCHNEIDER L. T; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P.A.; FRIGO, E. P.; DIETER, J., TELEKEN, J. G. **Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil**. Renewable and sustainable. Energy reviews. v. 82, p. 2365–2378, 2018.
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca**. IPEF n.16, p.63-70, 1978.
- CEPEA, 2020. **PIB do Agronegócio Brasileiro**. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 04 jun. 2021.
- DIAS, J.M.C.S.; Souza, D.; Souza, T.; Braga, M.; Onoyama, M. M; Miranda, C. H. B.; Barbosa. P. F. D.; Rocha, J. D. . **Produção de briquetes e peletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2012. 130p.
- EMBRAPA, 2021. **Agroindústria**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/grandes-contribuicoes-para-a-agricultura-brasileira/agroindustria>>. Acesso em: 31/05/2021.
- ERIKSSON S; PRIOR M. **The briquetting of agricultural wastes for fuel**. Editora: FAO, v. 11, ed. 11, cap. 4, 1990. 131 p.
- HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the fungal durability of heat-treated beech Wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 393-397. 2006.
- KHAN, A. A.; JONG, W. de.; JANSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n.1, p. 21-50, jan. 2009.
- LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e Torrefação da Biomassa, In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008. p 333.
- MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. **Co-produtos da Produção de Biodiesel**. Revista Virtual Química, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. **Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal.** Pesquisa Florestal Brasileira, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011a

PROTÁSIO, T. P.; ALVES, I. C. N.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; BALIZA, A. E. R. **Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos.** Pesquisa Florestal Brasileira, v. 31, p. 273-283, 2011b.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. **Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande-PB, v. 16, n. 11, p.1252-1258, 03 ago. 2012.

SETTE-Jr., C. R.; HANSTED, A. L. S.; NOVAES, E.; LIMA, P. A. F.; RODRIGUES, A. C.; SANTOS, D. R. S.; YAMAJI, F. M. **Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production.** Industrial Crops & Products v.122, p. 209–213, 2018.

TEIXEIRA, V. L.; CARNEIRO, A. de C. O.; EVARISTO, A. B.; FARIA, B. de F. H. de; DONATO, D. B.; MAGALHÃES, M. A. de. Potencial of macaúba epicarp (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Martius) for briquetes production. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 48, n.4, p. 563-572, out./dez. 2018.

TEIXEIRA, U. H. G.; SIMONI, T. A.; PINA, D. S.; GOMES, F. J.; PAULA, D. C.; BOTINI, L. A. Potencial de utilização de co-produtos agroindustriais para suplementos. **Revista Eletrônica Nutritime – ISSN 1983-9006.** v. 11, n. 02, p. 3363– 3386. 2014.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; HESS, J. R.; WRIGHT, C. T.; boardman, R. D. **A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications.** Industrial Biotechnology. v.4, n. 5, p.384-401, 2011,

WILHEM, H. M.; DOMINGOS, A. K.; RAMOS, L. P. Processo de Etanolise em Meio Alcalino do Óleo Bruto de Nabo Forrageiro. In: **Anais. CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL**, 1., 2006, Brasília. Anais. Brasília: MCT, 2006.

ZHU, L. W.; ZHAO, P.; WANG, Q.; NI, G. Y.; NIU, J. F.; ZHAO, X. H.; ZHANGA, Z. Z.; ZHAOA, P. Q.; GAOA, J. G.; HUANGE, Y. Q.; GRUC, D. X.; ZHANGE, Z. F. Stomatal and hydraulic conductance and water use in a eucalypt plantation in Guangxi, southern China. **Agricultural and Forest Meteorology.** v. 202, p. 61– 68, 2015.

CAPÍTULO 12

OBTENÇÃO DE UREIA A PARTIR DE BIOGÁS: BALANÇOS MATERIAIS E ENERGÉTICOS

Data de aceite: 01/07/2021

Daniela de Araújo Sampaio

Fundação Universidade Federal de Rondônia
- UNIR
Porto Velho – RO
<http://lattes.cnpq.br/3077711659805726>

Júlio Sancho Linhares Teixeira Militão

Fundação Universidade Federal de Rondônia
- UNIR
Porto Velho – RO
<https://orcid.org/0000-0002-3989-1096>
<http://lattes.cnpq.br/1678856829160058>

Jeferson Marcos Silva Moraes

Associação de Pesquisadores da Região Norte
- APRENO
Porto Velho – RO

Ana Paula Machado Pereira

Associação de Pesquisadores da Região Norte
- APRENO
Porto Velho – RO
<http://lattes.cnpq.br/3282264818400916>

Antônio Carlos Duarte Ricciotti

Fundação Universidade Federal de Rondônia
- UNIR
Porto Velho – RO
<http://lattes.cnpq.br/9613876404612535>

Viviane Barrozo da Silva

Fundação Universidade Federal de Rondônia
- UNIR
Porto Velho – RO
<https://orcid.org/0000-0002-1948-1532>
<http://lattes.cnpq.br/9428968456380501>

Hebert Sancho Linhares Garcez Militão

Associação de Pesquisadores da Região Norte
– APRENO, Porto Velho – RO
<https://orcid.org/0000-0002-2795-2840>
<http://lattes.cnpq.br/3113366486298848>

Diogo Kesley Oliveira de Menezes

Elera Renováveis

Avner Vianna Gusmão Vieira

Elera Renováveis
<https://orcid.org/0000-0002-1120-1399>
<http://lattes.cnpq.br/5242744472360307>

RESUMO: A indústria de ureia usualmente demanda o uso de combustíveis fósseis ou gás natural. Este estudo levanta a possibilidade de produção de ureia a partir do biogás, uma alternativa mais ecologicamente correta. Foi proposto um diagrama de blocos para um processo de passagem única. Além disto, balanços materiais (em termos molares) e energéticos foram resolvidos para algumas unidades do processo, levando em consideração as principais reações químicas teóricas envolvidas nos processos. A partir da análise de balanço de materiais, é possível estimar uma relação biogás/ureia de 14,8. A partir da análise do balanço de energia, os caracteres endotérmicos e exotérmicos das reações químicas envolvidas foram elementares para a estimativa do regime de calor de cada unidade estudada.

PALAVRAS - CHAVE: Ureia, Biogás, Balanço Material, Balanço Energético

OBTAINING UREA FROM BIOGAS: MATERIAL AND ENERGY BALANCE SHEETS

ABSTRACT: Urea industry usually demands the use of fossil fuels or natural gas. This study raises the possibility of urea production from biogas, a more environmentally friendly alternative. A block flow diagram for a single pass process has been proposed, furthermore material, in terms of molecular flow, and energy balances were solved for some process units, taking into consideration the mains theoretical chemical reactions involved at the processes. From the material balance analysis, it is possible to estimate a ratio biogas/urea of 14.8. From energy balance analysis, the endothermic and exothermic characters of involved chemical reactions were elementary for the estimation of heaty duty of each studied unit.

KEYWORDS: Urea, Biogas, Material Balance, Energy Balance.

1 | INTRODUÇÃO

A ureia é um produto de grande importância na agricultura devido ao seu alto conteúdo de nitrogênio (46%), composto necessário para o crescimento das plantas e frutos. Neste sentido, de acordo com Sergeev et al. (2020), aproximadamente 90% da ureia produzida é usada como fertilizante nitrogenado.

Umas das principais rotas químicas para a obtenção de ureia é baseada em três etapas: (1) decomposição de metano (CH_4) em hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), em altas temperaturas; (2) reação entre o hidrogênio e nitrogênio (N_2) para síntese de amônia (NH_3) e (3) reação entre a amônia e dióxido de carbono para formar carbamato de amônia ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$), que será decomposto em ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) e água (H_2O) (DAVEY et al., 2010).

A mistura gasosa proveniente da primeira etapa (decomposição do CH_4), composta por H_2 e CO , é chamada de “gás síntese” e é a rota econômica mais viável para converter metano em produtos químicos de maior valor agregado. Entre os processos químicos para a obtenção de gás síntese estão: (a) reforma a vapor; (b) reforma seca e (c) oxidação parcial (YORK et al., 2003). Segundo Guo (2013), a obtenção de gás síntese (e por consequência, a obtenção de amônia e ureia) é frequentemente conseguida partindo de matérias primas como carvão e gás natural, porém neste estudo volta-se a atenção para o uso de biogás: uma mistura gasosa produzida da decomposição da matéria orgânica, composta majoritariamente por CH_4 e CO_2 .

O uso de biogás tem sido estimulado visto que, como o gás metano é dos constituintes do efeito estufa, seu uso para a obtenção de gás síntese (primeira etapa da obtenção de ureia) não apenas reduziria impactos ambientais como também ofereceria um destino para o uso desta matéria prima, que, por sua vez, apresenta baixo custo e grande disponibilidade (CHAO et al., 2008).

Neste texto, apresenta-se uma análise de balanços materiais e energéticos do processo de obtenção de ureia a partir do biogás. Para tanto, um diagrama de blocos

simplificado do processo foi proposto com o objetivo de viabilizar um entendimento rápido do processo, bem como auxiliar nos cálculos de balanços.

2 | DIAGRAMA DE BLOCOS SIMPLIFICADO PARA A PRODUÇÃO DE UREIA

Na Figura 1 está apresentado o diagrama de blocos simplificado para o processo de obtenção de ureia a partir de biogás.

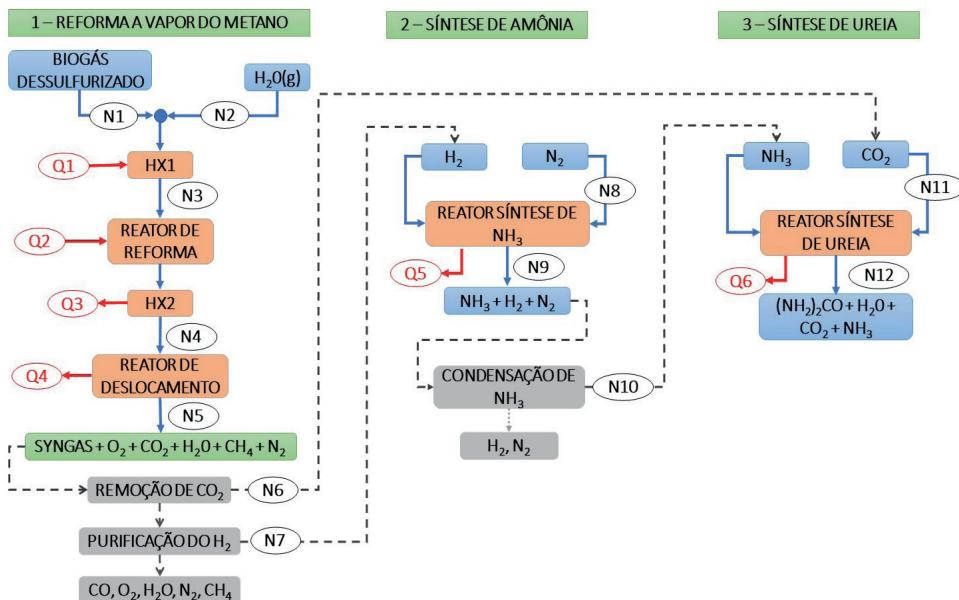


Figura 1. Fluxograma (diagrama de blocos) simplificado para o processo de obtenção de ureia a partir de biogás. As letras “N” se referem à vazão molar das correntes e as letras “Q” se referem ao fluxo de calor

Na Figura 1, as três etapas para a obtenção de ureia a partir de biogás podem ser observadas concomitantemente. Na primeira etapa, para a decomposição do gás metano, sugere-se o processo de reforma a vapor. Neste processo, correntes de biogás (N1) e vapor de água saturado (N2) são misturadas e então pré-aquecidas em um trocador de calor (HX1). A mistura pré-aquecida de CH_4 e H_2O é direcionada ao reator de reforma. A reação de reforma do metano, pode ser descrita por duas reações químicas principais (KOROBITSYN et al., 2000):



A primeira reação é a reação de reforma efetiva e acontece no Reator de Reforma de metano. Zhou et al. (2011), estudaram modelos de equilíbrio termodinâmico para a referida reação e encontraram a temperatura mínima de 630 °C. Os autores concluíram também que a produção máxima de gás síntese (CO e H₂) e a máxima conversão de CH₄ são alcançadas em temperaturas ao redor de 850 °C.

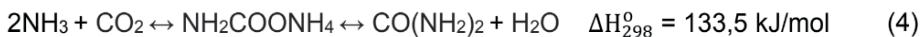
Já a segunda reação, é conhecida como reação de deslocamento “gás-água” e acontece no Reator de deslocamento, em baixas temperaturas. Esta reação tem por objetivo aumentar a razão H₂/CO e possibilitar a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono, que pode ser posteriormente utilizado na síntese de ureia (VASCONCELOS E LAVOIE, 2018).

Na segunda etapa (síntese de amônia), o hidrogênio purificado proveniente da etapa anterior (corrente N7), reage com nitrogênio para formar amônia (NH₃), conforme apresentado na Equação 3.



Usualmente esta reação acontece sob catalisadores a base de ferro, com pressões entre 150 e 250 bar e temperaturas entre 350 e 550 °C. Nestas condições de operação, o rendimento da reação a cada passe no reator é de 20% a 30% assim, em busca de melhores rendimentos, um mecanismo de reciclo pode ser implementado e a remoção da amônia formada deve ser criteriosa, conseguida por refrigeração mecânica ou destilação (MAXWELL, 2004). O nitrogênio necessário para esta reação, usualmente é obtido do ar atmosférico.

Na terceira etapa, a amônia obtida da etapa anterior (corrente N10) reage com o dióxido de carbono obtido na primeira etapa (corrente N6) para produzir carbamato de amônio (NH₂COONH₄) que, por sua vez, é desidratado pela aplicação de calor, para formar ureia (CO(NH₂)₂) e água (H₂O), de acordo com a Equação 4. A reação ocorre em altas pressões (150 a 160 bar) e temperaturas moderadas (180 °C a 190°C). Segundo MacDowell et al. (2010), a síntese de ureia é uma reação puramente térmica e, portanto, não requer a presença de catalisadores.



3 I BALANÇOS MATERIAIS

Os balanços materiais são uma ferramenta importante para o design de processos químicos uma vez que auxiliam na determinação das quantidades de matérias primas requeridas e de produtos obtidos, em termos de vazão mássica e de composição. O balanço material para qualquer processo é dado pela lei da conservação das massas e pode ser escrito conforme a Equação 5 (CLARK, 2009):

$$\frac{d}{dt}(VC_{sys}) = \sum_{i=1}^N F_{in,i} C_{in,i} - \sum_{j=1}^M F_{out,j} C_{out,j} \quad (5)$$

onde: F representa os valores de vazão mássica entrando (*in*) e saindo (*out*) do sistema; C representa os valores de concentração mássica dos componentes; V é o volume do sistema; C_{sys} é a concentração média do componente de interesse no sistema.

Considerando regime permanente, as variações em função do tempo são desprezadas:

$$\sum_{i=1}^N F_{in,i} C_{in,i} = \sum_{j=1}^M F_{out,j} C_{out,j} \quad (6)$$

Enfim, para sistemas envolvendo reações químicas, um balanço molecular para cada espécie deve ser levado em consideração em termos de consumo e geração, de maneira que a equação geral do balanço molecular em regime permanente pode ser escrita como:

$$\text{entrada} + \text{geração} = \text{saída} + \text{consumo} \quad (7)$$

Uma vez demonstradas as equações de balanço de massa, passa-se à explanação das considerações realizadas para os cálculos. Primeiramente, considerou-se que a matéria prima biogás, que alimenta o processo, está previamente dessulfurizada e com composição molar apresentada na Tabela 1.

ESPÉCIE	FRAÇÃO MOLAR, y_i (%)	MM* Espécie (kg/kmol)	MM* Biogás (kg/kmol)
CH ₄	56,00	16,04	8,98
CO	3,00	28,00	0,84
CO ₂	37,00	44,01	16,28
N ₂	1,00	28,01	0,28
H ₂	1,00	2,02	0,02
O ₂	2,00	32,00	0,64
TOTAL	100,00	-	27,05

Tabela 1. Composição do biogás considerada no presente estudo

*MM = massa molar

Em seguida, considerações a respeito das reações químicas de interesse: (a) razão H₂O/CH₄ na reação de reforma igual a 4 (SHAGDAR et al., 2020); (b) conversão de metano na reação de reforma igual a 90% (SHAGDAR et al., 2020); (c) conversão de H₂ na reação síntese de amônia igual a 26% (MAXWELL, 2004); (d) conversão de CO₂ na síntese de ureia igual a 60% e razão NH₃/CO₂ de 2,95 (MAXWELL, 2004).

Fazendo a relação entre 1 mol de metano para os demais gases constituintes do biogás, apresenta-se na Tabela 2, as quantidades molares envolvidas na reação de reforma a vapor do metano. A corrente de entrada no reator de reforma (corrente N3) é a junção das correntes de biogás (N1) e vapor saturado (N2).

ESPÉCIE	ENTRADA (MOL)	CONSUMO (MOL)	GERAÇÃO (MOL)	SAÍDA (MOL)
CH ₄	1,000	0,900	0,000	0,100
CO	0,054	0,000	0,900	0,954
CO ₂	0,661	0,000	0,000	0,661
N ₂	0,018	0,000	0,000	0,018
H ₂	0,018	0,000	2,700	2,718
O ₂	0,036	0,000	0,000	0,036
H ₂ O	4,000	0,900	0,000	3,100

Tabela 2. Quantidades molares nas correntes de entrada e saída do reator de reforma (Etapa 1)

A corrente de saída do reator de reforma (corrente N4) é a corrente de entrada do reator de deslocamento. Na Tabela 3 pode-se perceber que devido às gerações e consumos provenientes da reação de deslocamento, a corrente de saída (corrente N5) apresenta menor teor de monóxido de carbono e maior teor de hidrogênio e dióxido de carbono, estes últimos desejáveis e necessários para os processos subsequentes.

ESPÉCIE	ENTRADA (MOL)	CONSUMO (MOL)	GERAÇÃO (MOL)	SAÍDA (MOL)
CH ₄	0,100	0,000	0,000	0,100
CO	0,954	0,698	0,000	0,256
CO ₂	0,661	0,000	0,698	1,358
N ₂	0,018	0,000	0,000	0,018
H ₂	2,718	0,000	0,698	3,415
O ₂	0,036	0,000	0,000	0,036
H ₂ O	3,100	0,698	0,000	2,403

Tabela 3. Quantidades molares nas correntes de entrada e saída do reator de deslocamento (Etapa 1)

O consumo de água (0,698 mol) durante reação de deslocamento foi calculado aplicando-se o conceito de extensão da reação ($XR = 0,23$), apresentado na Equação 11. O fato de o valor de extensão da reação obtido ser menor do que 1 ($0,23 < 1$) corrobora reversibilidade da reação, a não existência de reagentes limitantes e a presença de reagentes presentes quando o equilíbrio é alcançado (MORRIS, 2011).

$$XR_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}^{in} - N_{H_2O}^{out}}{N_{H_2O}^{in}} \quad (11)$$

onde $N_{H_2O}^{in}$ e $N_{H_2O}^{out}$ representam a quantidade (molar) de H_2O nas correntes de entrada e saída do reator de reforma a vapor, respectivamente.

Na Tabela 3, observa-se que a quantidade de hidrogênio gerada a partir de 1,78 mols de biogás (Etapa 1) é igual a 3,415 mols. Nesta abordagem teórica, considera-se que todo o hidrogênio gerado é purificado (corrente N7) e então utilizado como alimentação para o reator de síntese de amônia (Equação 3). A outra corrente de alimentação deste processo é uma corrente de nitrogênio (corrente N8), conforme apresentado na Tabela 4.

ESPÉCIE	ENTRADA (MOL)	CONSUMO (MOL)	GERAÇÃO (MOL)	SAÍDA (MOL)
H2	3,415	0,888	0,000	2,527
N2	1,138	0,296	0,000	0,842
NH3	0,000	0,000	0,592	0,592

Tabela 4. Quantidades molares nas correntes de entrada e saída do reator de síntese de amônia (Etapa 2)

No item “consumo de H_2 ” na Tabela 4, destacam-se as considerações de 26% de consumo de hidrogênio (0,888 de 3,417 mols) e uma única passagem dos reagentes pelo reator, de forma que a corrente de saída do reator (corrente N8) apresenta tanto o produto amônia, quanto os reagentes não consumidos. Considerou-se, que toda amônia sintetizada (0,592 mol) é separada (corrente N10) e então alimentada na Etapa 3.

Na Etapa 3, a amônia (proveniente da Etapa 2), deve reagir com o gás carbônico (proveniente da Etapa 1) para a obtenção de ureia, de acordo com a Equação 4. Pela estequiometria da reação, observa-se que a razão NH_3/CO_2 requerida é igual a 2. No entanto, destaca-se a consideração de alimentação de NH_3 em excesso (razão igual a 2,95) com o objetivo de favorecer a reação para o lado dos produtos. Assim, a quantidade (molar) de alimentação de CO_2 (corrente N11) foi estabelecida como 0,201 mol (0,592/2,95), quantidade esta, inferior à obtida na Etapa 1, indicando que a quantidade excedente do CO_2 , pode ser estocada e/ou empregada para outro propósito. Na Tabela 5 estão apresentadas as quantidades molares dos reagentes e produtos (corrente N12) da síntese de ureia $(NH_3)_2CO$.

ESPÉCIE	ENTRADA (MOL)	CONSUMO (MOL)	GERAÇÃO (MOL)	SAÍDA (MOL)
NH ₃	0,592	0,240	0,000	0,352
CO ₂	0,201	0,120	0,000	0,080
(NH ₂) ₂ CO	0,000	0,000	0,120	0,120
H ₂ O	0,000	0,000	0,120	0,120

Tabela 5. Quantidades molares nas correntes de entrada e saída do reator de síntese de ureia (Etapa 3)

A conversão de CO₂ considerada nesta abordagem (60%) justifica o valor apresentado no item “consumo de CO₂” (0,120). Na coluna de saída, observa-se que a quantidade de ureia produzida é equivalente à quantidade de água (0,120), indicando a obtenção de uma solução de ureia diluída em água. Outra consideração que deve ser destacada é que a reação de conversão de NH₃ e CO₂ em (NH₂)₂CO ocorre no sentido de seguir a estequiometria ideal da equação química (Equação 4) de forma que não se levou em conta a formação dos produtos intermediários.

4 | BALANÇO ENERGÉTICO

Dados e aplicados os conceitos de balanço material para o processo de obtenção de ureia a partir de biogás, e sabendo que balanços materiais são peças importantes para os balanços energéticos, nesta sessão são apresentados os conceitos de balanço de energia.

As equações do balanço de energia são aplicadas conforme a primeira lei da termodinâmica considerando blocos apresentados na Figura 1 como volume de controle e considerando o processo em regime permanente e desconsiderando as energias cinética e potencial das correntes de entrada e saída. Assim, o balanço de energia pode ser escrito como:

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{n}_{out} x \hat{H}_{out} - \dot{n}_{in} x \hat{H}_{in} \quad (8)$$

onde \dot{Q} é a taxa de calor, necessária ou liberada pelo sistema; \dot{n} é a vazão molar e \hat{H} é a entalpia específica de cada espécie entrando (*in*) e saíndo (*out*) dos sistemas.

A entalpia específica de cada espécie química ($\hat{H}_{espécie}$) pode ser estimada levando em consideração a relação entre a entalpia de formação padrão (ΔH_f°), o calor específico (C_p) e a variação de temperatura (T), de acordo com a Equação 9:

$$\hat{H}_{espécie} = \Delta H_f^\circ + \int C_p dT \quad (9)$$

Finalmente o calor específico para cada espécie pode ser estimado conforme descrito por Felder (2016) e apresentado na Equação 10. Os coeficientes da Equação 10 e os valores de Entalpia de formação padrão para cada espécie química envolvida no

processo abordado estão apresentados na Tabela 6.

$$Cp \left(\frac{J}{mol K} \right) = a + b(T) + c(T^2) + d(T^3) \quad (10)$$

ESPÉCIE	a	b	c	d	T	(kJ/mol)
CH ₄	3,43E-02	5,47E-05	3,66E-09	-1,10E-11	°C	-74,84
CO	2,90E-02	4,11E-06	3,55E-09	-2,22E-12	°C	-110,52
CO ₂	3,61E-02	4,23E-05	-2,89E-08	7,46E-12	°C	-393,51
N ₂	2,90E-02	2,20E-06	5,72E-09	-2,87E-12	°C	0
H ₂	2,88E-02	7,65E-08	3,29E-09	-8,68E-13	°C	0
O ₂	2,91E-02	1,16E-05	-6,08E-09	1,31E-12	°C	0
H ₂ Oliq	7,54E-02	-	-	-	°C	-285,84
H ₂ Ogas	3,45E-02	6,88E-06	7,60E-09	-3,59E-12	°C	-241,83
NH ₃	3,52E-02	2,95E-05	4,42E-09	-6,69E-12	°C	-67,20
(NH ₂) ₂ CO	9,00E-02	-	-	-	°C	-333,39

Tabela 6. Valores dos coeficientes da equação do calor específico e Entalpia de Formação Padrão (ΔH_f°)

Os balanços de energia foram empregados para a determinação da quantidade de calor (energia térmica) requerido a ser transferido para o sistema ou removido dele. Os sistemas (unidades) analisados, de acordo com a Figura 1, são: trocador de calor (HX1) = Q1; reator de reforma = Q2; trocador de calor (HX2) = Q3; reator de deslocamento = Q4; reator síntese de amônia = Q5 e reator síntese de ureia = Q6.

Para esse propósito, para a Etapa 1 foi considerado que: (a) temperatura ambiente (25 °C) como temperatura da matéria prima (biogás – corrente N1) e (b) a corrente de água entrando no sistema (corrente N2) como vapor saturado a 100 °C. No trocador de calor (HX1) as correntes N1 e N2 atingem a temperatura de 400 °C, uma vez que a faixa de temperatura viável para a mistura gasosa (corrente N3) de alimentação do reator de reforma varia de 400 a 600 °C (PASHCHENKO, 2019). Em relação ao reator de reforma, estabeleceu-se que sua temperatura de operação como sendo igual a 850 °C, uma vez que foi demonstrado que esta é a temperatura na qual o metano atinge a sua conversão máxima (ZHOU et al., 2011).

Após a reação de reforma, a mistura gasosa deve ser resfriada entre 340 e 370 °C antes de entrar na reação de deslocamento (EYALARASAN et al., 2013), neste sentido estabeleceu-se 370 °C como temperatura de entrada no referido reator (corrente N4). Estabeleceu-se ainda que a temperatura de operação do reator de deslocamento é igual a 630 °C (EYALARASAN et al., 2013), logo esta também é a temperatura da corrente de saída (corrente N5).

Para a Etapa 2 foi considerado que a temperatura de entrada das correntes de hidrogênio (corrente N7) e nitrogênio (corrente N8) é igual a 5 °C. Além disso foi estabelecido que a temperatura de operação do reator de síntese de amônia é igual a 400 °C e que os gases de saída (corrente N9) são resfriados a 30 °C para que a amônia possa ser condensada e separada (corrente N10) (COPPLESTONE & KIRK, n. d.).

Na Etapa 3 foi considerado que a temperatura de entrada do gás carbônico (corrente N11) é igual a 40 °C, visto que, segundo Molburg e Doctor (2003) esta é a temperatura de operação do processo de purificação do gás carbônico proveniente da reação de deslocamento. Considerou-se ainda, 185°C como temperatura de operação do reator de síntese de ureia (MAXWELL, 2004).

Tendo em conta as considerações supracitadas, é possível estimar as entalpias de entrada e de saída de cada componente, e, portanto, de cada corrente relacionada com as taxas de calor que se deseja calcular (vide Figura 1), sabendo que a taxa de calor por ser calculada pela diferença entre o somatório das entalpias de saída e de entrada (Equação 8). Nas Tabelas 7 a 12, estão apresentados os valores de Entalpia obtidos para cada unidade do processo. Para os cálculos, considerou-se a unidade da vazão molar das espécies químicas como sendo mol por segundo (mol/s), consequentemente a unidade da Entalpia para cada espécie é dada em quilojoules por segundo (kJ/s).

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
CH ₄	-74,84	-57,61
CO	-5,92	-5,32
CO ₂	-260,00	-249,20
N ₂	0,00	0,20
H ₂	0,00	0,19
O ₂	0,00	0,42
H ₂ O	-956,83	-923,34
TOTAL	-1297,59	-1234,65

Tabela 7. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do trocador de calor (HX1)

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
CH ₄	-57,61	-4,47
CO	-5,32	-91,51
CO ₂	-249,20	-244,28
N ₂	0,20	0,26
H ₂	0,19	36,68
O ₂	0,42	0,55
H ₂ O	-923,34	-647,78
TOTAL	-1234,65	-950,56

Tabela 8. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do reator de reforma

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
CH ₄	-4,47	-5,93
CO	-91,51	-95,55
CO ₂	-244,28	-250,16
N ₂	0,26	0,18
H ₂	36,68	27,20
O ₂	0,55	0,38
H ₂ O	-647,78	-711,01
TOTAL	-950,56	-1034,88

Tabela 9. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do trocador de calor (HX2)

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
CH ₄	-5,93	-5,89
CO	-95,55	-26,20
CO ₂	-250,16	-516,50
N ₂	0,18	0,14
H ₂	27,20	26,29
O ₂	0,38	0,31
H ₂ O	-711,01	-556,40
TOTAL	-1034,88	-1078,25

Tabela 10. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do reator de deslocamento

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
H ₂	-1,97	28,97
N ₂	-0,66	10,36
NH ₃	0,00	-152,48
TOTAL	-2,63	-113,15

Tabela 11. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do reator de síntese de amônia

ESPÉCIE	Hin (kJ/s)	Hout (kJ/s)
CO ₂	-78,86	-31,12
NH ₃	-39,68	-21,51
CO(NH ₂) ₂	0,00	-38,41
H ₂ O	0,00	-28,44
TOTAL	-118,53	-119,47

Tabela 12. Entalpia das espécies na entrada e entrada (in) e na saída (out) do reator de síntese de ureia

Sucedendo a estimativa das entalpias totais de entrada e saída para cada unidade do processo, na Tabela 13 estão apresentados os valores calculados para as taxas de calor demandadas. Como pode ser observado, os valores de \dot{Q}_1 e \dot{Q}_2 são positivos, indicando que energia deve ser fornecida para a unidade. Considerando que a reação de reforma do metano é endotérmica e, portanto, necessita de energia para ser ativada, os dados apresentados estão de acordo com o esperado. Observa-se também que para o caso das reações exotérmicas (deslocamento, síntese de amônia e síntese de ureia), os valores obtidos para \dot{Q}_4 , \dot{Q}_5 e \dot{Q}_6 foram negativos, indicando a liberação de energia pela reação química e, portanto, a necessidade de retirada desta energia da unidade afim de manter a temperatura de operação desejada. Observação análoga pode ser feita em relação à \dot{Q}_3 que representa a quantidade de energia térmica a ser retirada para resfriar os gases de saída do reator de reforma/entrada do reator de deslocamento.

	TAXA DE CALOR	VALOR (kJ/s)
\dot{Q}_1		62.93
\dot{Q}_2		284.10
\dot{Q}_3		-43.36
\dot{Q}_4		-84,32
\dot{Q}_5		-110.51
\dot{Q}_6		-0.94

Tabela 13. Taxas de calor calculadas para os sistemas

5 | CONCLUSÃO

Neste estudo, um diagrama de blocos simplificado para o processo de obtenção de ureia a partir de biogás foi elaborado e utilizado como ferramenta para cálculos e análise de balanços materiais (em termos molares) e energéticos teóricos e estequiométricos do referido processo. A partir do balanço material, é possível apresentar a direção e quantidade de reagentes de mandados e produtos obtidos. especificamente, a partir de 100 kg/s de biogás (contendo 56% de metano) obtém-se aproximadamente 15 kg/s de ureia (14,8). É importante deixar claro que esta relação se refere ao processo no qual os reagentes sofrem uma única passagem pelos reatores (não há refluxo), assim, verifica-se a relevância da recuperação e aproveitamento das espécies químicas não reagidas visando aumentar o rendimento das reações e por consequência a rentabilidade do processo, prática esta que é adotada industrialmente. A análise dos balanços energéticos elucida a necessidade de fornecimento de energia térmica para o trocador de calor que antecede a etapa de reforma do metano bem como o fornecimento de energia para o reator de reforma em si, reforçando o caráter endotérmico da reação. Por outro lado, nas demais unidades de processo, energia precisa ser retirada. Sobretudo, demonstrou-se a exequibilidade da rota química (1) reforma a vapor do metano presente no biogás; (2) síntese de amônia a partir

do hidrogênio obtido na reforma a vapor e (3) síntese de ureia a partir da amônia obtida.

AGRADECIMENTOS

Este estudo é um dos resultados obtidos do projeto de pesquisa intitulado como “Manejo de macrófitas no reservatório Barra do Braúna – controle de florações de cianobactérias com aproveitamento da biomassa excedente para a produção de biogás, energia e ureia”. O referido projeto é financiado com recursos provenientes da ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica, ITIQUIRA ENERGÉTICA SA e BARRA DO BRAÚNA ENERGÉTICA SA, às quais os autores expressam seus agradecimentos. Os autores gostariam ainda de agradecer à NECTAR – NÚCLEO DE DESENVOLVIMENTO EM CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ARTES, por apoiar a gestão e operacionalização das atividades de execução do projeto.

REFERÊNCIAS

CHAO, Y.; HUANG, C. T.; LEE, W. M.; CHANG, M. B. Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp. 664–671, 2008.

CLARK, M. M. **Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists**, John Wiley & Sons, 2009. 664 p.

COPPLESTONE, J. C.; KIRK, C. M.; Ammonia and Urea Production. Available online: <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/1A.pdf> (accessed on 28 September 2020).

DAVEY, W.; WURZEI, T.; LURGI, A. G (2010). Method for the production of urea from natural gas. U.S, Patent n. 7674932B2, filled Aug, 18 2005 and issued March 9, 2010.

EYALARASAN, K.; TESFAMARIAM, M. D.; MELEAKE, H.; GEBREYONAS, A. Design of Process Plant for Producing Hydrogen from Steam Reforming of Natural Gas, **International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)**, v. 2, n. 12, pp. 746-754, 2013.

FELDER, R. M. **Elementary Principles of Chemical Processes**. Wiley, 4th ed, 2016, 674 p.

GUO, J. M. Conversion rate of urea synthesis process and enhance research. **Guangdong Chemical Industry**, v. 15, pp. 104–111, 2013.

KOROBITSYN, M. A.; VAN BERKEL, F. P. F. CHRISTIE, G. M. **SOFC AS A GAS SEPARATOR**. Final Report, 2000. Available online: <https://www.yumpu.com/en/document/read/4911894/sofc-as-a-gas-separator-ecn> (accessed on 28 September 2020).

MacDOWELL, N.; FLORIN, N.; BUCHARD, A.; HALLETT, J.; GALINDO, A.; JACKSON, G.; ADJIMAN, C. S.; WILLIAMS, C. K.; SHAH, N.; FENNELL, P. An overview of CO₂ capture technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 3, pp. 1645-1669, 2010.

MAXWELL, G. R. **Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes**. Kluwer Academic Publishers. 2004. 450 p.

MOLBURG, J. C.; DOCTOR, R. D. Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture. 20th Annual **International Pittsburgh Coal Conference, 2003**. Available online: <https://www.yumpu.com/en/document/read/29644616/hydrogen-from-steam-methane-reforming-with-co2-capture> (accessed on 28 September 2020).

MORRIS, A. E.; GELGER, G.; FINE, H. A. **Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Material Processing**, Wiley, 3th ed, 2011, 616 p.

PASHCHENKO, D. Thermochemical waste-heat recuperation by steammethane reforming with flue gas addition. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 6. Pp. 1-11, 2019.

SERGEEV, Y. A.; ANDERZHANOV, R. V.; VOROB'EV, A. A. Energy- and Resource-Saving Technologies and Equipment in Urea Production. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 90, n. 6, pp. 1168–1172, 2020.

SHAGDAR, E.; LOUGOU, B. G.; SHUAI, E. G.; CHINONSO, O. P.; TAN, H. Process analysis of solar steam reforming of methane for producing low-carbon hydrogen. **RSC Advances**, v. 10, pp. 12582–12597, 2020.

VASCONCELOS, B, R de; LAVOIE, J. M. IS DRY REFORMING THE SOLUTION TO REDUCE NATURAL GAS CARBON FOOTPRINT? **International Journal of Energy Production and Management**, v. 3, n. 1, pp. 44-56, 2018.

YORK, A. P. E.; XIAO, T.; GREEN, M. L. H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**, v. 22, n. 3–4, pp. 345–328, 2003.

ZHOU C., ZHANG, L.; SWIDERSKI, A.; YANG, W.; BLASIAK, W. Study and development of a high temperature process of multi-reformation of CH₄ with CO₂ for remediation of greenhouse gas, **Energy**, v. 36, n. 9, pp. 5450–5459, 2011.

CAPÍTULO 13

INTEGRAÇÃO DE SISTEMA DE ELUTRIAÇÃO EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICA PARA ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA DE MATÉRIA ORGÂNICA E GERAÇÃO DE ENERGIA

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 03/05/2021

Ricardo Pereira Branco

Universidade Federal do Rio Grande – FURG,
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/2263682701397569>

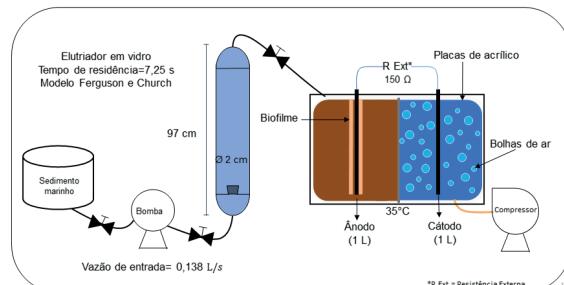
Taiana Denardi de Souza

Universidade Federal do Rio Grande – FURG,
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/9091707282465897>

Christiane Saraiva Ogrodowski

Universidade Federal do Rio Grande – FURG,
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/8116025719555708>

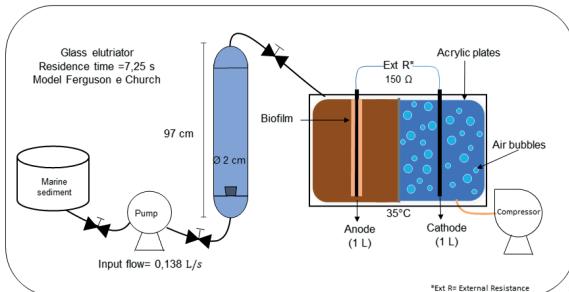
RESUMO:



PALAVRAS - CHAVE: Energia limpa; Sedimento marinho; Tratamento de resíduos.

INTEGRATION OF ELUTRIATION SYSTEM IN MICROBIOLOGICAL FUEL CELL FOR CONTINUOUS ALIMENTATION OF ORGANIC MATTER AND POWER GENERATION

ABSTRACT:



KEYWORDS: Clean Energy; Marine sediment; Waste treatment.

11 INTRODUÇÃO

A elutrição é um processo de separação baseado na velocidade terminal das partículas em uma coluna com fluxo ascendente, onde as partículas com menor velocidade terminal são as primeiras a saírem do sistema (CHU *et al.*, 2000). Silva (2016) propôs a utilização de um elutriador para separar as frações granulométricas presentes no sedimento da dragagem da Lagoa dos Patos e concentrar o material orgânico. Este sedimento é composto por água e frações de argila, silte e areia em proporções que variam com o ponto de amostragem, sendo a fração orgânica de menor

densidade.

As células combustíveis microbiológicas (CCM) consistem em um sistema eletroquímico formado por dois compartimentos, anódico e catódico. No ânodo ocorre a formação de um biofilme na superfície do eletrodo, composto por bactérias exoeletrogênicas que promovem a oxidação do material orgânico e transferem elétrons para o sistema, gerando energia (BANU *et al.*, 2019).

De maneira geral, as CCMs são operadas com alimentação em batelada, sendo a fonte de carbono proveniente do meio de cultivo (COSTA *et al.*, 2019). A separação das frações do sedimento por elutrição poderia ser uma alternativa para promover a alimentação de matéria orgânica contínua ao compartimento anódico, e ainda indicar uma aplicação para este resíduo, se consolidando como uma tecnologia de energias limpas em substituição aos combustíveis fósseis (JAYASHREE *et al.*, 2014; ZHANG, AHN & LOGAN, 2014).

Assim, propomos estimar a integração de uma CCM de câmara dupla em funcionamento no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) com o sistema de elutrição proposto por Silva (2016), resultando em um sistema contínuo de alimentação de matéria orgânica, gerando energia.

2 | METODOLOGIA

A CCM foi confeccionada com placas de acrílico com volume total de 2 L, sendo 50% dedicados ao ânodo (1 L) e 50% destinados ao cátodo (1 L) separados por uma membrana catiônica.

A inoculação da CCM foi realizada com sedimento do estuário da Lagoa dos Patos ($31^{\circ}58'25''S/52^{\circ}02'24''O$). O compartimento anódico permaneceu sob agitação constante e com alimentação em batelada com meio de cultivo sintético, simulando o meio natural encontrado na Lagoa dos Patos. O compartimento catódico foi preenchido por água aerada por um compressor. A CCM foi mantida em câmara termostatizada a $35^{\circ}C$ e o pH ajustado entre 6,8 e 7,5.

A resistência externa aplicada ao sistema foi de $150\ \Omega$. A diferença de potencial foi monitorada por um microcontrolador Arduino®. A voltagem foi calculada considerando a Lei de Ohm e a densidade de potência obtida considerando a área do eletrodo anódico.

A geometria proposta de um elutriador que realize a separação da matéria orgânica presente no sedimento da dragagem da Lagoa dos Patos foi de 97 cm de altura e 2 cm de diâmetro, baseado do modelo matemático de velocidade terminal de Ferguson e Church. O elutriador deve operar com uma vazão de entrada de $0,1102\ m/s$, resultando em 5,66 cm de altura do leito compactado. Esta condição de operação gera diâmetro de corte inferior de $13,82\ \mu m$ e superior de $219,24\ \mu m$, com desvio de 2,64% e 9,16% respectivamente (SILVA, 2016). O tempo de residência da matéria orgânica no reator em sistema contínuo

foi estimado pela razão entre o volume total do compartimento e a vazão volumétrica de entrada.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

A CCM em operação atingiu uma densidade de potência de 10 mW/m² com alimentação em batelada realizada a cada 48 h. Com a integração dos sistemas, o tempo de residência para uma vazão de entrada de 0,000138 m³/s e um volume de reator de 0,001 m³ será de aproximadamente 7,25 s. Esta redução no tempo de residência poderá resultar em uma subutilização do substrato disponível para oxidação, podendo se manter em reciclo contínuo até que apresente redução na potência de saída da CCM.

O meio de cultivo sintético ao qual a CCM foi alimentada contava com 10 g/L acetato como fonte de carbono. Segundo Silva (2016) o conteúdo de carbono total no sedimento é de 11 g/L, isto representaria um meio orgânico com concentração semelhante ao sintético, garantindo a reação de redução no compartimento anódico.

Fisicamente a integração dos processos é possível, e espera-se que a baixa vazão de entrada não provoque danos ao biofilme presente na superfície do eletrodo. A alimentação da CCM com 100% matéria orgânica oriunda do sedimento pode ser uma das dificuldades da integração dos sistemas, pois não se têm conhecimento sobre o comportamento dos microrganismos nesta condição. No entanto, será formado um ciclo onde o material orgânico possa recircular até que seja completamente oxidado, permitindo o descarte do mesmo sem que este influencie a demanda bioquímica e química de oxigênio ao meio ambiente.

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de elutrião é uma alternativa de baixo custo e efetiva na separação de frações granulométricas e quando acoplado à CCM proporcionará a separação das frações do sedimento da dragagem da Lagoa dos Patos que servirão como substrato para as bactérias exoeletrogênicas, resultando em um sistema contínuo de alimentação de matéria orgânica, gerando energia e auxiliando no tratamento deste resíduo.

REFERÊNCIAS

BANU, J. R.; KUMAR, M. D.; GUNASEKARAN, M.; KUMAR, G. **Biopolymer production in bio electrochemical system: literature survey**. *Bioresource Technology Report*, v. 7, p. 100283, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100283

COSTA, L. N.; BRANCO, R. P.; SOUZA, T. D.; OGRODOWSKI, C. S.. **Produção de biocompostos a partir de célula combustível microbiológica**. *Brazilian Journal Of Development*, v. 5, n. 7, p. 8544-8550, 2019, doi: 10.34117/bjdv5n7-068

DORAN, P. M. **Bioprocess Engineering Principles**, 2nd Edition, Academic Press, UK, pp. 919, 2012.

JAYASHREE, C.; ARULAZHAGAN, P.; KUMAR, S. A.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.T.; BANU, J. R. **Bioelectricity generation from coconut husk retting wastewater in fed batch operating microbial fuel cell by phenol degrading microorganism**. Biomass And Bioenergy, v. 69, p. 249-254, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.07.024

LI, S.; CHEN, G. **Factors Affecting the Effectiveness of Bioelectrochemical System Applications: Data Synthesis and Meta-Analysis**. Batteries, v. 4, n. 3, p. 34, 2018, doi: 10.3390/batteries4030034

LIANG-YIN, C.; WEN-MEI, C.; XIAO-ZHONG, L. **Effect of structural modification on hydrocyclone performance**. Separation And Purification Technology, v. 21, n. 1-2, p. 71-86, 2000, doi: 10.1016/S1383-5866(00)00192-1

RAAD, N. K.; FARROKHI, F.; MOUSAVI, S.A.; DARVISHI, P.; MAHMOUDI, A. **Simultaneous power generation and sewage sludge stabilization using an air cathode-MFCs**. Biomass and Bioenergy, v. 140, p. 105642, 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105642

ROY, S.; PANDIT, S. Microbial Electrochemical System: Principles and Application. Microbial Electrochemical Technology, p. 19-48, 2019, doi: 10.1016/B978-0-444-64052-9.00002-9

SILVA, E. R.; OGRODOWSKI, C. S. **Análise experimental e numérica do sistema de separação via elutriação de sedimento de dragagem**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Brasil – 2016.

CAPÍTULO 14

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE BRIQUETES DE GUANDU SUBMETIDOS A TRATAMENTO TÉRMICO

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 11/06/2021

Valdir Luiz Guerini

Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Tecnólogo em Biocombustíveis Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/2065330764320252>

Victória Oliveira Diaz de Lima
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/6616661682554952>

Débora Hungaro Micheletti
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/7174805762530986>

Matheus de Paula Gonçalves
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/2434590643385123>

Fernanda Bach Gasparin
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/3188471370968142>

Bruno Aldo de Moura Nekel Ribeiro
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Engenharia de Energia Palotina – PR
<http://lattes.cnpq.br/7656699012786983>

Aline Bavaresco dos Santos
Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas Palotina – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/1098847351310417>

RESUMO: Os danos do aquecimento global podem vir a ser minimizados a partir da utilização de biomassa como fonte de energia. Um dos resíduos lignocelulósicos que podem ser utilizados na produção de briquetes para geração de energia é o guandu, uma leguminosa lenhosa presente em todo o território brasileiro e com grande produção de biomassa. O objetivo deste trabalho foi verificar as propriedades físico-químicas e energéticas de briquetes de guandu (*Cajanus cajan*) *in natura* e torrados. A torrefação foi realizada em reator, colocado em forno mufla com taxa de aquecimento $1,7 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente à temperatura de $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantido durante 30 min. Após a análise imediata nos briquetes torrados observou-se redução no teor de voláteis de 61,6%, enquanto os teores de cinzas e carbono fixo apresentaram um aumento de 6,2% e 55,5%, respectivamente. Para o poder calorífico superior verificou um aumento de $17,15 \text{ MJ} \cdot \text{g}^{-1}$ para $27,82 \text{ MJ} \cdot \text{g}^{-1}$. A torrefação nas condições empregadas provocou um aumento no poder calorífico dos briquetes.

PALAVRAS - CHAVE: briquete; torrefação; guandu (*Cajanus cajan*).

PHYSICOCHEMICAL AND ENERGY CHARACTERIZATION OF GUANDU BRIQUETS SUBMITTED TO HEAT TREATMENT

ABSTRACT: The damages of global warming can be minimized from the use of biomass as an energy source. One of the lignocellulosic residues that can be used in the production of briquettes for energy generation is pigeon pea, a woody legume present throughout the Brazilian territory and with a large production of biomass. The objective of this work was to verify the physicochemical and energetic properties of fresh and roasted pigeon pea (*Cajanus cajan*) briquettes. Roasting was carried out in a reactor, placed in a muffle furnace with a heating rate of $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ from room temperature to a temperature of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and maintained for 30 min. After the immediate analysis of the roasted briquettes, a reduction in volatile content of 61.6% was observed, while the ash and fixed carbon contents showed an increase of 6.2% and 55.5%, respectively. For the higher calorific value there was an increase from 17.15 MJ.g^{-1} to 27.82 MJ.g^{-1} . Roasting under the conditions used caused an increase in the calorific value of the briquettes.

KEYWORDS: Biomass, briquette, roasting, guandu (*Cajanus cajan*).

1 | INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade e, consequentemente, como a evolução dos processos industriais, houve um aumento na demanda energética. Dessa forma, surgiram também grandes impactos ambientais, e por este motivo, iniciaram-se as buscas por alternativas energéticas sustentáveis.

Utilizar a biomassa como fonte de energia pode minimizar os danos do aquecimento global. Essa pode ser obtida através de vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e biofluídos passando por processos químicos, biológicos ou de combustão direta (PROTÁSIO *et al.*, 2012).

Algumas desvantagens na utilização da biomassa *in natura* como fonte de energia podem ser citadas, como o baixo poder calorífico proveniente da combustão incompleta e a dificuldade no estoque e armazenamento. Por vezes é necessário que ocorra a submissão dessa biomassa a processos como densificação e pirólise para utilizá-la de maneira mais eficaz (CARDOSO, 2012).

A compactação da biomassa lignocelulósica pode ser feita por briquetagem ou peletização a elevadas pressões, aumentando o poder calorífico com unidade de volume. Dessa forma, se favorece o armazenamento, transporte, aumenta-se a densidade e o poder calorífico por unidade de volume (DIAS *et al.*, 2012).

Processos de pirólise tendem ser utilizados para elevar ainda mais o poder calorífico por unidade de massa do material, baseando-se na sua degradação térmica. Esses podem ser aplicados de duas formas, através da torrefação ou da carbonização. A torrefação acontece na faixa de temperatura de 200 à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtendo como produto um intermediário

entre a biomassa in natura e o carvão. Por sua vez, a carbonização ocorre na faixa de temperatura de 250 à 500 °C, obtendo-se uma matéria-prima carbonizada. (LORA *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2018).

Uma das leguminosas lenhosas produzidas em âmbito mundial, encontrada em todo o território brasileiro, é o *Cajanus cajan*, popularmente conhecido como feijão guardu, guisante de Angola, ervilha de Angola e ervilha do Congo (BOTELHO, 2018).

O grão do feijão guardu, desde que passe pelo tratamento adequado, pode ser utilizado para a alimentação humana e animal. Além disso, é uma alternativa para a suplementação de suínos e aves por possuir alto valor nutritivo (BULIAN, 2015).

A partir dessa leguminosa, pode-se obter resíduos de sua colheita, como casca, tocos, cavacos e serragem. Além disso, o caule do feijão guardu é considerado um material de desperdício por não gerar rendimento financeiro, sendo esse um potencial biomassa para sua utilização como fonte de energia térmica (MADALENA, 2019; GANGIL, 2014).

Alcântara *et al.* (2000) verificaram alta capacidade do guardu na produção de fitomassa seca, sendo 13.800 kg ha⁻¹ no Sudoeste do Paraná e 13.200 kg ha⁻¹ em Lambari-MG.

Dessa forma, nesse estudo foram submetidos briquetes produzidos a partir de biomassa de guardu (*Cajanus cajan*) à pirólise suave, para avaliar as características físico-químicas e energéticas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Química Orgânica e Nutrição, na Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina. Os briquetes de guardu (*Cajanus cajan*) utilizados foram produzidos em uma briquetadeira da marca LIPPEL, modelo BL 95/210, Potência 55 kW, com capacidade de produção de 1.200 a 1.800 kg.h⁻¹, sem utilização de aglutinante.

A amostragem aleatória consistiu em três discos de 2 cm de espessura para a torrefação. A serragem produzida no corte desses discos foi utilizada para a caracterização *in natura* dos briquetes.

A torrefação foi realizada com os discos previamente secos em estufa à 105 ± 2 °C durante 4 h, em reator aquecido em forno mufla, segundo metodologia adaptada de Protássio *et al.* (2012) com taxa de aquecimento 1,7 °C.min⁻¹ de temperatura ambiente à temperatura de 300 °C e mantido durante 30 min.

Tanto o resíduo do corte como os briquetes torrados foram moídos em moinho *Willey* e peneiradas em conjunto de peneiras de 40 - 60 *mesh* para a realização da análise imediata pelo método ASTM D-3.172 até D-3.175 (ASTM, 1983) e poder calorífico superior (PCS) conforme a norma ABNT - NBR 8633/84 (ABNT, 1984) para carvão vegetal.

A partir da metodologia de Wastowski (2018), foram determinados os percentuais

absolutamente secos, além de obter os teores de lignina, de holocelulose e de celulose. Por sua vez, os extrativos por água fria (Eaf), água quente (Eaq) e por NaOH foram determinados a partir da bibliografia de Mello Junior (2010).

A densidade aparente do biocombustível sólido foi determinada pelo método estereométrico adaptado descrito por Protásio *et al.* (2011).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 estão dispostos os valores médios para a análise da química dos briquetes de resíduos de feijão guandu (*Cajanus cajan*) *in natura*.

Percentual absolutamente seco	92,3%
Extrativos em água fria	3,64%
Extrativos em água quente	4,19%
Extrativos em NaOH	14,08%
Lignina	11,57%
Holocelulose	75,12%
Celulose	55,33%

TABELA 1 – Resultados da análise química do material.

O teor de umidade pode influenciar negativamente a ignição do biocombustível, mas para que isso não aconteça, segundo Garcia (2010), o teor de umidade dever ser inferior a 10%. Enquanto o teor de umidade representa a porcentagem de água presente na madeira, o teor absolutamente seco é o inverso e representa a porcentagem de material lenhoso, sendo assim, a afirmação de Garcia (2010) adaptada infere que o percentual absolutamente seco deve ser superior a 90%. No presente estudo, o resultado estimado é de 92,3% encaixando-se no intervalo referenciado pela literatura.

Os valores de extrativos em água fria, quente e NaOH apresentados pelo briquete de guandu foram de 3,64%, 4,19% e 14,08%, respectivamente, ao comparar esses resultados com 3,4%, 5,97% e 15,82%, encontrados para *E. urograndis* por Moreira, Fazion e Ribeiro (2016), o guandu apresentou valores relativamente próximos, entretanto, os extrativos em água quente e NaOH foram menores. Petterson (1984) afirma que o teor de extrativos pode chegar até 20%, o estimado no presente estudo foi de aproximadamente 25,2%, altos valores de extrativos influenciam negativamente no consumo de reagentes nos processos químicos de utilização da madeira e na permeabilidade.

A lignina está relacionada com a quantidade de reagentes a serem utilizados em um processo de produção de celulose, ou seja, quanto maior o teor de lignina maior o consumo desses reagentes. O teor de lignina estimado foi de 11,57% que comparado com valores

encontrados por Magaton *et al.* (20[–]) de 24,7% e 25,3% para *Eucalipto Dunnii* e *Eucalipto Nitens*, respectivamente, é um baixo teor resultando em um menor consumo de reagentes sendo um ponto positivo em relação ao eucalipto.

Segundo Santos (2008), a combinação da celulose com a hemicelulose resulta na holocelulose, sendo a maior porção de carboidratos da madeira. O valor determinado para a holocelulose foi de 75,14%, relativamente próximo ao valor encontrado por Marchesan, Mattos e Rosot (2007) 67,33% para *Pinus palustris*.

O teor de celulose é referente a rigidez e firmeza das plantas, sendo o elemento majoritário das plantas. Magaton *et al.* (20[–]) encontrou valores de 54,4% e 51,2% para *Eucalipto dunnii* e *Eucalipto grandis*, respectivamente, enquanto no presente trabalho encontrou-se um valor de 55,33%, sendo um valor coerente e resultando em uma planta com maior rigidez.

Na tabela 2, estão dispostos os resultados obtidos das densidades dos briquetes. Conforme Pinto (2016), a briquetagem para a compactação do material, resulta em uma matéria-prima de fácil transporte e com maior densidade energética. Os resultados obtidos das densidades foram aproximadamente 1,2 g cm⁻³ que de acordo com os valores obtidos por Souza e Vale (2016) para briquetes de *Pinus* e Silva *et al.* (2015) para briquetes de Eucalipto, 1,19 g cm⁻³ e 0,92 g cm⁻³, respectivamente, é uma densidade alta, diminuindo o volume de ocupação e aumentando o poder calorífico. O valor da densidade encontrado está de acordo com os limites estabelecidos por Embrapa (2012), que são de 0,5 a 1,2 g.cm⁻³.

	Briquete de guandu	Briquete de Pinus (Souza e Vale, 2016)	Briquete de Eucalipto (Silva <i>et al.</i> 2015)
Densidade (g cm ⁻³)	1,21	1,19	0,92

Tabela 2: Resultado da densidade do briquete

Na tabela 3, estão organizados os resultados da análise imediata dos briquetes *in natura* e torrados. Observando os resultados constatou-se que após o tratamento térmico houve uma diminuição no teor de voláteis e um aumento no teor de cinzas e carbono fixo em relação a amostra *in natura* como esperado, visto que Paula (2014), afirma que, em geral, após se submeter um material à torrefação obtém-se um briquete com menor teor de materiais voláteis e teores de carbono fixo e cinzas superiores aos iniciais.

Amostra	Teor de voláteis (%)		Teor de cinzas (%)		Teor de carbono fixo (%)		Poder calorífico (MJ.g ⁻¹)	
<i>In natura</i>	81,87	78,69*	1,51	0,18*	16,53	21,03*	17,15	17,88*
Torrada	20,24 (CV 1,83)	52,11*	7,70 (CV 3,29)	9,7*	72,03 (CV 0,99)	38,2*	28,15	24,40*

Tabela 3: Resultados da análise imediata e poder calorífico das amostras comparados à Paula *et al.* (2011).

* valores da literatura

Para a análise imediata Paula *et al.* (2011) determinaram para briquetes de resíduos de serragem de madeira *in natura* 78,69%, 0,18% e 21,03% para teores de materiais voláteis, de cinzas e de carbono fixo, respectivamente. De acordo com Felfli *et al.* (2000) para amostras de madeira torrada, com 1h de retenção e uma faixa de temperatura de 270 °C, foram encontrados valores de 52,1%, 9,7% e 38,2% para teores de voláteis, de cinzas e de carbono fixo, respectivamente. As diferenças observadas entre os teores obtidos e os encontrados na literatura estão relacionadas com a origem do material, o tempo de retenção e a faixa de temperatura.

O poder calorífico está relacionado com o teor de cinzas, ou seja, um alto teor de cinzas resulta em um baixo poder calorífico, devido materiais minerais não participarem do processo de combustão (GONÇALVES *et al.*, 2009). Na tabela 3, estão representados os valores de poder calorífico da amostra *in natura* e das torradas, notou-se uma proximidade entre os dados estimados com valores para de *Eucalyptus grandis* encontrados por Müzel *et al.* (2014) para a biomassa *in natura* e por Santos (2012) para a biomassa torrada de 17,88 MJ.g⁻¹ e 24,40 MJ.g⁻¹. Há várias características das partículas que podem comprometer o poder calorífico, tais como: teor de umidade, composição elementar e teor de cinzas, além de outras variáveis (RODRIGUES, 2010).

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que os resíduos de guandu possuem características próximas ou superiores a biomassas usualmente comercializadas, como serragem de madeira, *Eucalyptus grandis* e *Pinus*, assim o mesmo é uma boa alternativa para produção de energia.

A partir dos estudos realizados conclui-se que a torrefação proporcionou um aumento considerável no potencial energético dos briquetes. A torrefação nas condições empregadas provocou uma diminuição de 61,63% no teor de voláteis, enquanto os teores de cinzas e carbono fixo apresentaram um aumento de 6,2% e 55,5%, respectivamente. Para o poder calorífico verificou um aumento de 17,15 MJ.g⁻¹ para 27,82 MJ.g⁻¹.

Portanto, é de grande importância a busca por novos biocombustíveis e a aplicação de tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, F. A.; FURTINI NETO, A. E.; PAULA, M. B.; MESQUITA, H. A.; MUNIZ, J. A. **Adubação verde na recuperação da fertilidade de um Latossolo vermelho-escuro degradado**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 35, p. 277-288, 2000.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 1762: **Standard method for chemical analyses of wood charcoal**. Philadelphia: ASTM International, 1977. 1042 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-3.172-73 até D-3.175-73: Standard Methods for proximate analysis of coal and coke**, 1983.

BOTELHO, C. S. **Farmacopéia Zootécnica Do Cerrado**. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Ciências Agrárias, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unaí, 2018. 48 p.

BULIAN, A. A. L. **Leguminosas alternativas como fontes proteicas na alimentação de suínos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias. 2015.

CARDOSO, B. M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. Projeto de Graduação, Curso de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. 94 p.

FEFLI, F. E. F.; LUENGO, C. A.; SOLER, P. B. **Torrefação de Biomassa**: Características, Aplicações e Perspectivas. 3º ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, Campinas, 2000, p.5.

FILHO, A. C.; STORCK, L. **Estatísticas de avaliação da precisão experimental em ensaios de cultívaras de milho**. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v. 42, n. 1, p.17-24, jan. 2007.

GANGIL, S. **Beneficial transitions in thermogravimetric signals and activation energy levels due to briquetting of raw pigeon pea stalk**. Fuel, v. 128, n. 15, p. 7-13, jul. 2014.

GONÇALVES, J. E.; SARTORI, M. M. P.; LEÃO, A. L. **Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de Eucalyptus grandis**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 13, n. 5, p. 657-661, 2009.

MADALENA, L. C. S. **Análise físico-química e energética de briquetes de feijão guandu (*Cajanus cajan*) sil 2009 submetidos à torrefação**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Cascavel, 2019. 90 f.

MELLO JUNIOR, J. A. **Polpação kraft e kraft/AQ da madeira de híbrido de Eucalyptus urograndis destinada à produção de polpa para dissolução**. Dissertação de Mestrado. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, 2010. 105 f.

MÜZEL, S. D.; DE OLIVEIRA, K. A; HANSTED, F. A. S.; PRATES, G. A.; GOVEIA, D. **Poder calorífico da madeira de eucalyptus grandis e da hevea brasiliensis**. Brazilian Journal of Biosystems Engineering, v. 8, n. 2, p. 166-172, 2014.

OLIVEIRA, A. F. de. **Biocombustíveis sólidos**: definição e conceitos. 2018. p. 11.

PAULA, L. E. de R. **Efeito da Torrefação e Briquetagem nas Propriedades Energéticas de Resíduos Agroindustriais.** Tese (doutorado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014. 88 p.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O.; BALIZA, A. E. R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos.** Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, v. 31, n. 66, p. 103-112, abr./jun. 2011.

PINTO, Q. M. A. **Análise do Desempenho Energético de Briquetes de Resíduos Agroindustriais gerados no Distrito Federal.** Trabalho (graduação), Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, 2016.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. **Torrefaction of wood. Part 2: Analysis of products.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 77, n. 1, p. 35-40, 2006.

PROTÁSIO, T. P.; BUFLALINO, L.; MENDES R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. **Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.16, n.11, Campina Grande, nov. 2012.

RODRIGUES, V. A. J. **Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010. 117 f.

SANTOS, J. R. S. **Estudo da Biomassa Torrada de Resíduos Florestais de Eucalipto e Bagaço de Cana-de-Açúcar para Fins Energéticos.** Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2012. 85 p.

SILVA, D. A.; YAMAJI, F. M.; BARROS, J. L.; RÓZ, A. L.; NAKASHIMA, G. T. **Caracterização de Biomassas para Briquetagem.** Revista Floresta, v. 45, n. 4, p. 713-722, 2015.

SOUZA, F.; VALE. A.T. **Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem.** Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, v. 36, n. 88, p. 405-413. 2016.

WASTOWISK, A. D. **Química de madeira.** 1^a Ed. Editora intercência, 2018.

CAPÍTULO 15

ESTUDO COMPARATIVO DO CALOR ESPECÍFICO DE LEITE DE DIFERENTES ESPÉCIES ANIMAIS: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Halissom Clever Sanches

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5749603624511999>

Rodrigo Rodrigues Evangelista

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4542903012584676>

Marcio Augusto Ribeiro Sanches

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6940419114030772>

André Luiz Borges Machado

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4278774730558540>

Ana Lúcia Barreto Penna

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8710975442052503>

Javier Telis Romero

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4985772200782832>

RESUMO: O leite é um produto importante na alimentação humana devido a seu elevado valor nutricional, e utilizado como ingrediente em diversos tipos de alimentos. Diferentes processos industriais são aplicados ao leite para consumo como leite fluido, assim como para a fabricação de diversos derivados, tais como queijos, leites fermentados, manteiga, leites concentrados e desidratados, entre outros. Esses processos são essenciais para garantir segurança e qualidade ao produto final. O conhecimento das propriedades termofísicas dos alimentos, tal como o calor específico, é necessário para o dimensionamento de projetos térmicos, bem como a determinação do campo acústico em processos que envolvam o uso do ultrassom. Este trabalho objetivou determinar o calor específico de leite de quatro diferentes espécies (vaca,

búfala, cabra e ovelha) em uma ampla faixa de temperatura (1 – 90°C), propor um modelo matemático para descrever os dados experimentais, assim como comparar os modelos obtidos com as equações tradicionais. A composição química do leite foi determinada para verificar sua influência no calor específico. O calor específico aumentou com a temperatura e é maior para leite com baixos teores de sólidos e de lipídeos. Os modelos polinomiais de primeira e segunda ordem melhor se ajustaram aos dados experimentais do calor específico em função da temperatura.

PALAVRAS - CHAVE: Propriedade termofísica, modelagem matemática, composição química, processos térmicos.

COMPARATIVE STUDY OF SPECIFIC HEAT OF MILK FROM DIFFERENT ANIMAL SPECIES: INFLUENCE OF COMPOSITION AND TEMPERATURE

ABSTRACT: Milk is an important product for human consumption due to its high nutritional value, and it is used as ingredient in several kinds of food. Different industrial processes are applied in milk for the consumption as fluid milk as well as for the production of dairy products, such as cheese, fermented milk, butter, concentrated and dehydrated milk, among others. These processes are essential to guarantee safety and quality to the final product. The knowledge of thermophysical properties, such as specific heat, is necessary for the dimensioning of thermal projects, as well as the determination of the acoustic field in processes involving the use of ultrasound. This study aimed to determine the specific heat of milk of four different species (cow, buffalo, goat and sheep) over a wide temperature range (1 - 90 ° C), propose a mathematic model to describe the experimental data, as well as to compare the obtained model with traditional equations. The chemical composition of milk was determined to verify its influence on specific heat. Specific heat increased with temperature and it is higher for milk with lower total solids and fat contents. The first and second order polynomial models were better fitted to the experimental data of specific heat as a function of temperature.

KEYWORDS: Thermophysical property, mathematical modeling, chemical composition, thermal processes.

1 | INTRODUÇÃO

O leite é um dos produtos da agropecuária mais importantes da dieta humana. Está presente na alimentação de cerca de 80% da população, contribuindo com 5% da energia, 10% da proteína e 9% da gordura consumida no planeta. No Brasil, segundo o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, o valor de vendas da fabricação de laticínios perde apenas para carnes, açúcar, cerveja e refrigerante. Portanto, o setor lácteo gera mais riqueza que milho, soja e café, *commodities* de grande relevância do agronegócio do país. Ele é um dos produtos que compõem a cesta básica brasileira, estando presente em 91,6% dos lares. Segundo pesquisa realizada para a Abras - Associação Brasileira de Supermercados, outros derivados lácteos também possuem elevados índices de consumo, tais como leite condensado (90,1%), creme de leite (89,7%) e queijo (64,5%) (SIQUEIRA; RAMALHO, 2020).

O total de leite de vaca produzido no Brasil em 2019 chegou a 34,84 bilhões de litros, registrando um aumento de 13,44% desde 2010, segundo dados do IBGE em Pesquisa da Pecuária Municipal (IBGE, 2021a). A produção de leite no Brasil é predominantemente de vaca, com 99,62% da produção total de leite no país, sendo 0,01% leite de ovelha, 0,09% leite de cabra e 0,29% leite de búfala, segundo o Censo Agro 2017 (IBGE, 2021b). Contudo, apesar da menor produção, leite de outras espécies produzidas no país tem sua importância na geração de emprego, renda e produtos com características artesanais. Numerosos estudos se concentraram no leite de vaca, embora leites de outras espécies animais, como búfalos, ovelhas, cabras e camelos, sejam essenciais para a dieta humana em várias partes do mundo (MÉNARD et al., 2010).

No cenário mundial, como maiores produtores de leite (todas espécies), se destacam Índia, União Europeia e EUA, estando o Brasil em uma posição de destaque na 4^a colocação com 4,2% da produção Mundial (Quadro 1). Na produção de leite de vaca, EUA e Índia são líderes com 152 milhões de toneladas (Quadro 2). Para o leite de búfala, Índia e Paquistão tem a maior representatividade com 94 milhões de toneladas (Quadro 3). O leite de cabra tem destaque para Índia, Bangladesh e Sudão (Quadro 4). China e Turquia são os maiores produtores de leite de ovelha (Quadro 5). Tanto leite de ovelha como de cabra tem uma contribuição na produção mundial bem menor que leite de vaca e de búfala.

País	Produção (ton)
1 Índia	186.143.000
2 União Europeia	167.256.000
3 EUA	98.646.000
4 Paquistão	45.623.000
5 Brasil	35.539.000
6 China	31.592.000
7 Russia	31.527.000
8 Turquia	22.791.000
9 Nova Zelândia	21.372.000
Mundo	842.989.000

Quadro 1: Maiores produtores de leite do Mundo, em 2018 (FaO,2020)

País	Produção (ton)
1 EUA	91.271.058
2 Índia	60.600.000
3 China	35.310.000
4 Brasil	34.255.236
5 Alemanha	31.122.000
6 Russia	30.285.969
7 França	23.714.357
8 Nova Zelândia	18.883.000
9 Turquia	16.655.009
10 Reino Unido	13.941.000

Quadro 2: Os dez maiores produtores de leite de vaca, em 2013 (FAO, 2016)

País	Produção (ton)
1 Índia	70.000.000
2 Paquistão	24.370.000
3 China	3.050.000
4 Egito	2.614.500
5 Nepal	1.188.433
6 Myanmar	309.000
7 Itália	194.893
8 Sri Lanka	65.000
9 Iran	65.000
10 Turquia	51.947

Quadro 3: Os dez maiores produtores de leite de búfala, em 2013 (FAO,2016)

País	Produção (ton)
1 India	5.000.000
2 Bangladesh	2.616.000
3 Sudão	1.532.000
4 Paquistão	801.000
5 Mali	720.000
6 França	580.694
7 Espanha	471.999
8 Turquia	415.743
9 Somália	400.000
10 Grécia	340.000

Quadro 4: Os dez maiores produtores de leite de cabra, em 2013 (FAO, 2016)

País	Produção (ton)
1 China	1.540.000
2 Turquia	1.101.013
3 Grécia	705.000
4 Síria	684.578
5 Romênia	632.582
6 Espanha	600.568
7 Sudão	540.000
8 Somália	505.000
9 Irã	470.000
10 Itália	383.837

Quadro 5: Os dez maiores produtores de leite de ovelha, em 2013 (FAO, 2016)

O leite de cabra apresenta propriedades nutricionais e terapêuticas que o tornam superior ao leite bovino, por exemplo, melhor digestibilidade, alcalinidade, proteínas de alto valor nutritivo, hipoalergenicidade, entre outros, que são motivos de consumo por grupos especiais, como alérgicos ao leite de vaca, idosos e crianças. Outro fator marcante está relacionado às características sensoriais, especialmente o sabor e o aroma típicos, que são responsáveis pela aceitação ou rejeição dos produtos por parte dos consumidores (GARCIA; TRAVASSOS, 2012).

O leite de búfala é um dos mais ricos do ponto de vista composicional. Particularmente, a gordura constitui a principal fração do leite de búfala e é responsável por seu alto valor energético e nutritivo, adquirindo uma grande importância em países com rebanhos expressivos desse animal (MÉNARD et al., 2010).

A maior parte do leite de ovelha produzido no mundo é processado para fabricação de queijo, iogurte e outros produtos lácteos. Por esse motivo, a relação entre nutrição da ovelha e qualidade do leite é avaliada principalmente em termos de suas propriedades tecnológicas e de coagulação, que são marcadamente afetadas pela concentração de gordura e proteína do leite e pelo conteúdo de células somáticas (PULINA et al., 2018). A concentração de gordura e proteína do leite e a contagem de células somáticas (CCS) afetam profundamente as propriedades tecnológicas e de coagulação do leite, tendo um grande impacto no rendimento e na qualidade dos produtos lácteos (NUDDA et al., 2020).

O leite é um alimento perecível e sua conservação por longos períodos é um desafio para a indústria de laticínios, pois micro-organismos e enzimas naturais do leite ou exógenas podem causar rápida deterioração. Para prolongar sua vida útil e manter a qualidade, a atividade microbiana e enzimática indesejável deve ser eliminada ou reduzida (AADIL et al., 2015).

O tratamento térmico é a operação unitária mais comum e amplamente utilizada para pasteurização e esterilização na indústria de alimentos. Convencionalmente, a pasteurização é usada para eliminar os micro-organismos patogênicos e garantir que o

leite seja seguro para consumo humano. No entanto, durante o tratamento térmico, conferir estabilidade e segurança ao leite e produtos lácteos, os constituintes do leite sensíveis ao calor sofrem muitas modificações físicas e químicas, que alteram as propriedades sensoriais (textura, aroma e sabor) e nutricionais (perdas de vitaminas) dos produtos processados (AMARAL et al., 2017; BARBA et al., 2016; TAMIME, 2009).

Além dos processos térmicos, tem-se alternativas de uso de novas tecnologias com tempos de processamento mais curtos e aquecimento mínimo, em ambientes de pesquisa e industriais. A maioria dos efeitos negativos do tratamento térmico pode ser reduzida pelo uso de tecnologias não térmicas, resultando em um produto alimentar com melhor qualidade. Os processos não térmicos para conservação de alimentos incluem: aquecimento ôhmico, alta pressão hidrostática, processamento em campo elétrico de pulso, irradiação, micro-ondas e ultrassom (SINGLA; SIT, 2021).

Estes processos apresentam a vantagem de minimizar as alterações nas propriedades físicas, sensoriais e nutricionais dos alimentos processados; além disso, garantem a segurança do produto, economizam tempo e reduzem os custos de processamento (GHOSH, 2017).

Na maioria dos tratamentos, tanto térmicos como os considerados “não térmicos”, quando do dimensionamento dos equipamentos envolvidos é necessário o conhecimento das propriedades termofísicas dos alimentos, tais como: densidade, calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica (GUT; SONG, 2016).

Na literatura é possível encontrar coletânea de dados referentes as essas propriedades termofísicas de diferentes produtos alimentícios, incluindo leite e derivados, bem como equações preditivas que correlacionam tais propriedades com a temperatura, composição química, teor de sólidos entre outros fatores (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018; DE CASTILHOS et al., 2017, 2018; EVANGELISTA et al., 2020; MARTINS et al., 2020; POLACHINI et al., 2016, 2017). Entretanto, na ausência destes dados específicos para determinado alimento, uma alternativa consiste na utilização das equações preditivas, tal como as propostas por Choi e Okos (1986) (Quadro 6), que são as mais utilizadas para cálculo de equipamentos, as quais relacionam as propriedades termofísicas como funções da temperatura e composição do alimento, onde T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), c_{pi} é o calor específico do componente i ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$) e X_i a fração mássica do componente i .

Propriedade	Componente	Equação (T em °C)	
Calor específico (c_p) [kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹]	Proteínas	$c_p = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3}T - 1,3129 \times 10^{-6}T^2$	(1)
	Gorduras	$c_p = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3}T - 4,8008 \times 10^{-6}T^2$	(2)
	Carboidratos	$c_p = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3}T - 5,9399 \times 10^{-6}T^2$	(3)
	Fibras	$c_p = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3}T - 4,6509 \times 10^{-6}T^2$	(4)
	Cinzas	$c_p = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3}T - 3,6817 \times 10^{-6}T^2$	(5)
	Água	$c_p = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-5}T + 5,4731 \times 10^{-6}T^2$	(6)
$c_p = \sum_{i=1}^6 X_i c_{p_i}$			(7)

Quadro 6 – Equações preditivas para calor específico dos principais componentes dos alimentos ($0 \leq T \leq 150^\circ$).

Fonte: CHOI; OKOS (1986).

A capacidade calorífica ou calor específico (c_p) é uma propriedade termodinâmica fundamental que desempenha importante papel em processos que envolvem adsorção, liberação ou transferência de calor. No que diz respeito ao processamento industrial de alimentos, o calor específico está presente no dimensionamento de equipamentos envolvidos em operações unitárias que conferem trocas térmicas, tais como: esterilização, pasteurização, secagem, refrigeração e congelamento (HU et al., 2009) were determined in the temperature range 1-59 °C by means of a continuous differential scanning calorimeter (DSC).

Outra aplicação prática do calor específico está na determinação do campo acústico real em processos que envolvem a tecnologia de ultrassom de potência, uma vez que parte da potência de entrada é convertida pelo equipamento de ultrassom em potência acústica no produto (GUIMARÃES et al., 2020; POLACHINI et al., 2021; POLACHINI; DE CARVALHO; TELIS-ROMERO, 2017) ultrasound can be a clean intensifying alternative. This work studied the ultrasound-assisted hydration of wheat grains at different nominal input power (0–1500 W. A determinação do campo acústico pode ser realizada por meio do método calorimétrico. Este método considera que o aumento da temperatura promovido durante a aplicação do ultrassom é uma consequência do processo de cavitação (MARGULIS; MARGULIS, 2003). Para tal determinação, deve-se empregar a Equação 8:

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

onde P é a potência acústica (W); m é a massa de líquido (kg); c_p é o calor específico do líquido (J.kg⁻¹.°C⁻¹) e dT/dt é a taxa de aquecimento (°C.s⁻¹).

Hu et al. (2009) were determined in the temperature range 1-59 °C by means of a continuous differential scanning calorimeter (DSC) determinaram modelos matemáticos

que representassem o calor específico do leite como função da temperatura (1 a 59 °C) e conteúdo de gordura. Contudo, os modelos empregados apresentavam elevadas ordens (polinômios de sexta e sétima ordens) o que pode tornar mais complexa a utilização do modelo. Por outro lado, Minim et al. (2002) determinaram um modelo linear para representar as propriedades físicas do leite de vaca, contudo empregando três variáveis combinadas: o conteúdo de água, o conteúdo de gordura e a temperatura.

Diante deste contexto o presente trabalho objetivou determinar o calor específico de leite de diferentes espécies, em diferentes temperaturas, propor um modelo matemático para descrever os dados experimentais, assim como comparar os modelos obtidos com as equações tradicionais propostas por Choi e Okos (1986) (Quadro 6).

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Amostras de leite de diferentes espécies (vaca, búfala, cabra e ovelha) foram obtidas por doação da Fazenda Santa Mônica, município de Jaborandi-SP. As amostras de leite cru, refrigerado de 4 a 7°C, após ordenha, foram acondicionadas em garrafas de vidro, previamente higienizadas e esterilizadas, e transportadas para o Laboratório de Medidas Físicas da Unesp, Campus de São José do Rio Preto – SP, onde foram armazenadas sob refrigeração a $5 \pm 1^\circ\text{C}$ para posteriores análises.

Foram realizadas 5 coletas ($n=5$), no período de junho a agosto de 2015, onde em cada dia de coleta obteve-se 1 litro de leite de cada espécie (vaca, búfala, cabra e ovelha), totalizando 20 amostras.

2.2 Composição química do leite de diferentes espécies

As amostras de leite foram caracterizadas quanto à sua composição química (teor de sólidos, proteínas, lipídeos, cinzas e carboidratos). O teor de sólidos foi determinado pelo método gravimétrico em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingir peso constante (IAL, 2008, p. 1020 - método 012/IV). O teor de proteínas foi determinado pelo método de Kjedahl (AOAC, 2005 - método 991.20). O conteúdo de lipídeos foi determinado pela leitura direta do percentual de gordura através do butirômetro de Gerber (AOAC, 2005 - método 2000.18). O conteúdo de cinzas foi determinado por meio de incineração em mufla (AOAC, 2005 - método 935.42) e finalmente o teor de carboidratos foi calculado por diferença.

2.3 Determinação do calor específico

A capacidade calorífica do leite de diferentes espécies foi medida aplicando a técnica de calorimetria diferencial de varredura utilizando um DSC 8000 (Perkin Elmer, Shelton, CT), em uma ampla faixa de temperatura, que simulam as condições de processamento térmico do leite (1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C). O equipamento

DSC foi previamente calibrado com índium (T_f 156,6°C, ΔH_f = 28,45 kJ/kg) em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A purga com o gás nitrogênio (pureza de 99,5%) a uma taxa de aproximadamente 20 mL.min⁻¹. Panelas de alumínio para líquidos pesando 24,01 ± 0,04 mg (ref. 0219-0062, Perkin Elmer, EUA) foram usadas como linha de base e também como recipientes para discos de safira de 3 mm de diâmetro (ref. 0219-1268, Perkin Elmer, Shelton, USA), como material de referência na calibração da taxa de aquecimento (ARCHED, 1993). Foram utilizadas 5 µL de amostra, sendo acondicionadas nas panelas de alumínio, o qual foram seladas e previamente pesadas antes de cada procedimento experimental. A linha base, material de referência e as amostras foram submetidos ao seguinte procedimento sequencial: isotérmico 0 °C por 4 minutos, taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹ até 60 °C e isotérmico a 60 °C por 4 minutos, conforme a metodologia descrita pela ASTM International (ASTM E1269, 2005). Para análise dos dados, foi empregado o software PYRIS 11.0 (Perkin Elmer, Shelton, USA). Os calores específicos das amostras de leite foram determinados empregando a Equação 9:

$$c_p = \frac{D_s}{W_s \theta} \quad (9)$$

onde D_s é a potência térmica do respectivo material de referência em determinada temperatura (mW), W_s é a massa da amostra (mg) e θ representa a taxa de aquecimento (°C.min⁻¹).

2.4 Modelagem matemática e análise estatística

Os valores médios dos calores específicos do leite de diferentes espécies foram utilizados para realizar a modelagem matemática dos dados. A Equação 10 representa a forma geral de polinômio de terceira ordem. Para tal análise, regressões não lineares utilizando o software OriginPro 2016 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) foram realizadas. A qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais e a escolha do melhor modelo foi realizada por meio dos seguintes parâmetros estatísticos, obtidos pelo próprio software matemático: coeficiente de determinação ajustado (R_{Adj}^2) e χ^2 reduzido. Valores de R_{Adj}^2 próximos de um e χ^2 reduzido próximos de zero indicam melhor acuracidade do modelo aos dados experimentais (VEGA-GÁLVEZ et al., 2010) the drying kinetics of olive cake during convective dehydration at five temperatures (50, 60, 70, 80 and 90 °C). Os resultados obtidos pelo modelo escolhido foram comparados aos resultados obtidos pelo modelo de Choi e Okos (1986) (Equação 7), empregando o erro médio relativo (EMR), conforme a Equação 11:

$$c_{p_i} = \phi_1 + \phi_2 T + \phi_3 T^2 + \phi_4 T^3 \quad (10)$$

onde c_{p_i} é o calor específico do leite da espécie i (J.kg⁻¹.°C⁻¹); ϕ_i constante empírica do modelo e T é a temperatura (°C).

$$EMR(\%) = \frac{|v_{observado} - v_{obtido}|}{v_{observado}} \times 100 \quad (11)$$

onde EMR é o erro médio relativo (%); $v_{observado}$ é calor específico obtido pelo modelo matemático e v_{obtido} é o calor específico obtido pela equação de Choi e Okos (1986).

Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão para composição química do leite e calor específico. Os dados submetidos a Análise de Variância (ANOVA) seguido do teste de comparação múltipla de Tukey ao nível de significância 5%. As análises estatísticas foram realizadas no software Minitab 17 (Lead Technologies, State College, PA, USA).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química dos leites

A composição química dos leites de vaca, de búfala, de cabra e de ovelha está apresentada na Tabela 1.

Componente	Vaca	Búfala	Cabra	Ovelha	Valor P
Teor de Sólidos	11,74 \pm 0,03 ^b	15,21 \pm 0,06 ^c	11,32 \pm 0,05 ^a	17,94 \pm 0,03 ^d	< 0,001
Lipídeos	3,37 \pm 0,02 ^c	6,91 \pm 0,03 ^b	3,09 \pm 0,02 ^d	7,44 \pm 0,04 ^a	< 0,001
Proteínas	3,11 \pm 0,03 ^b	3,11 \pm 0,02 ^b	3,08 \pm 0,02 ^c	5,48 \pm 0,03 ^a	< 0,001
Cinzas	0,69 \pm 0,01 ^c	0,73 \pm 0,01 ^b	0,69 \pm 0,01 ^c	0,89 \pm 0,01 ^a	< 0,001
Carboidratos	4,58 \pm 0,03 ^a	4,47 \pm 0,06 ^b	4,46 \pm 0,06 ^b	4,13 \pm 0,02 ^c	< 0,001

Tabela 1 – Composição química do leite de diferentes espécies (g/100g de amostra).

Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa de acordo com a Análise de Variância e teste de comparação múltipla de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Os valores de teor de sólidos das amostras de leite de diferentes espécies variaram em 6,62 g/100g de amostra, diferindo estatisticamente ($P < 0,001$) entre si. O leite de cabra apresentou os menores teores de sólidos, enquanto o leite de ovelha apresentou os maiores valores. Com relação aos teores de lipídeos, o leite de ovelha e de búfala apresentaram, em média, o dobro do teor obtido no leite de vaca e cabra. As amostras de leite de todas as espécies diferiram estatisticamente ($P < 0,001$) quanto aos teores de lipídeos presentes em sua composição. Quanto aos teores de proteínas, o leite de ovelha apresentou o maior valor, estando em média, 77% maior que o leite das demais espécies, apresentando diferença estatística significativa ($P < 0,001$). A variação de teor de cinzas do leite das diferentes espécies, foi menor quando comparado com os demais componentes, também apresentando diferença estatística significativa ($P < 0,001$). Por fim, com relação aos carboidratos, o maior conteúdo foi identificado no leite de vaca, porém apenas 5%,

em média, maior que nas demais espécies. Os teores de carboidratos das amostras apresentaram diferença significativa ($P < 0,001$), exceto para leite de búfala e de cabra.

Os resultados obtidos para a composição química do leite de ovelha estão em concordância com dados relatados na literatura (MERLIN-JUNIOR et al., 2015; TICIANI et al., 2013) physical and microbiological composition of sheep milk from South Brazil. Thus, the aim of this study was to describe chemical and microbiological characteristics of sheep milk produced on two rural properties located in southern Brazil (Paraná and Rio Grande do Sul). De acordo com Morand-Fehr et al. (2007) the milk components (fat, protein, lactose, a composição química do leite de ovelha depende de fatores de produção que constituem o sistema de criação: características sanitárias e genótipos dos animais, condições agroclimáticas, ambiente social e econômico e métodos de alimentação e ordenha. Tais fatores podem contribuir direta ou indiretamente nas características químicas do leite.

Em geral, o conteúdo de proteínas no leite de cabra é inferior ao leite de vaca (CRUZ et al., 2017; DELGADO JÚNIOR; SIQUEIRA; STOCK, 2020), porém, por serem valores próximos acredita-se que não influenciou o valor de calor específico obtido. Não foi encontrado na literatura uma relação entre calor específico e teor de proteínas. Os resultados obtidos no presente estudo estão em acordo com os reportados na literatura quando comparado os leites de cabra e vaca. Apesar do baixo conteúdo de proteína para o leite de cabra, as micelas de caseínas constituinte do leite de cabra são formadas principalmente pela β -caseína, que representam aproximadamente 53% do total de caseínas, o que no leite de vaca não chega a 40% (DELGADO JÚNIOR; SIQUEIRA; STOCK, 2020). O leite de cabra possui grandes quantidades das frações α_{s2} -caseína e κ -caseína, conteúdo semelhante ao encontrado no leite de vaca, porém a fração α_{s1} -caseína é menor no leite caprino em comparação ao leite bovino. Há estudos que relacionaram o menor potencial alergênico do leite caprino, devido seu baixo conteúdo da fração α_{s1} -caseína, sendo tolerável para crianças com alergias ao leite de vaca (CRUZ et al., 2017).

A composição química do leite das diferentes espécies, determinada no presente estudo, é semelhante aos dados relatados na literatura (SHAKERIAN; KIANI; EHSANI, 2016). O leite de búfala destaca-se pelo alto teor de lipídeos, e é amplamente empregado na produção de queijos, desta forma, o conhecimento da sua composição é essencial para o controle da produção. Apesar de apresentar conteúdo de proteínas próximo ou similar ao leite de vaca, as frações de micelas de caseínas que compõem o leite de búfala se diferem, pois o leite bubalino pode apresentar até duas vezes mais as frações de α_{s2} -caseína e β -caseína e baixas concentrações de α_{s1} -caseína (FELIGINI et al., 2009; FOX, 2003; SHAKERIAN; KIANI; EHSANI, 2016).

3.2 Calor específico

Os resultados do calor específico do leite de diferentes espécies, em diferentes temperaturas estão descritos na Tabela 2.

Temp. (°C)	Vaca	Búfala	Cabra	Ovelha	Valor P ¹
1	3862,9 ± 5,9 ^{iA}	3674,1 ± 1,9 ^{iB}	3859,1 ± 2,3 ^{hA}	3602,1 ± 3,4 ^{iC}	< 0,001
10	3870,7 ± 1,7 ^{hiA}	3699,9 ± 2,5 ^{iC}	3861,8 ± 1,4 ^{hB}	3627,8 ± 3,4 ^{hD}	< 0,001
20	3876,8 ± 2,1 ^{ghA}	3720,3 ± 5,5 ^{hC}	3867,3 ± 3,1 ^{hB}	3648,2 ± 7,2 ^{gD}	< 0,001
30	3885,3 ± 11,2 ^{fgA}	3740,2 ± 0,4 ^{gB}	3879,9 ± 1,2 ^{gA}	3671,4 ± 1,2 ^{fC}	< 0,001
40	3889,3 ± 9,9 ^{fA}	3759,8 ± 9,6 ^{fB}	3888,7 ± 3,9 ^{fA}	3669,1 ± 10,1 ^{fC}	< 0,001
50	3906,2 ± 1,7 ^{eA}	3779,3 ± 15,1 ^{eB}	3902,1 ± 4,7 ^{eA}	3716,7 ± 12,5 ^{eC}	< 0,001
60	3922,2 ± 2,9 ^{dA}	3797,4 ± 15,3 ^{dB}	3917,5 ± 4,6 ^{dA}	3737,5 ± 12,6 ^{dC}	< 0,001
70	3949,9 ± 1,7 ^{cA}	3824,4 ± 10,4 ^{cB}	3935,3 ± 5,3 ^{cA}	3762,7 ± 12,6 ^{cC}	< 0,001
80	3970,9 ± 1,6 ^{bA}	3844,9 ± 4,1 ^{bC}	3955,4 ± 5,9 ^{bB}	3783,6 ± 14,2 ^{bD}	< 0,001
90	3994,4 ± 1,5 ^{aA}	3864,6 ± 1,7 ^{aC}	3984,5 ± 4,4 ^{aB}	3804,5 ± 6,1 ^{aD}	< 0,001
Valor P²	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	

Tabela 2 – Calor específico (cp, J.kg⁻¹.°C⁻¹) de leite de diferentes espécies, em diferentes temperaturas.

^{1,2}Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas de acordo com a Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Para o leite de todas as espécies, houve diferença significativa ($P < 0,001$) no calor específico, que aumentou com o aumento da temperatura, tal como descrito na literatura (HU et al., 2009; MINIM et al., 2002) thermal conductivity, and density of whole milk, skimmed milk, and partially skimmed milk were determined at concentrations varying from (72,0 to 92,0.

O calor específico foi influenciado pela composição do leite, ou seja, houve diferenças significativas ($P < 0,001$) entre o leite de diferentes espécies em uma mesma temperatura. O leite de vaca e de cabra, em quase todas as temperaturas, apresentaram calor específico semelhante ($P > 0,05$), além disso, o calor específico foi maior do que o observado para as demais espécies. Isso pode estar relacionado com menor teor de sólidos presente no leite de vaca e de cabra (Tabela 1). Por outro lado, os menores valores de calor específico foram encontrados para o leite de ovelha, o qual apresentou em sua composição maiores teores de sólidos e de lipídeos (Tabela 1).

O efeito da temperatura e dos conteúdos de água e lipídeos nas propriedades termofísicas do leite de vaca foram estudados por Minim et al. (2002), os quais relataram que leite com maiores conteúdos de água apresentaram maiores valores de calor específico, enquanto leite com maiores conteúdos de lipídeos apresentaram menores valores de calor específico.

3.3 Modelagem matemática

Três modelos polinomiais empíricos foram ajustados aos dados experimentais obtidos (Tabela 3), de modo a determinar uma equação que descrevesse o calor específico em função da temperatura para o leite das diferentes espécies.

Constate	Vaca			Búfala		
	1º Grau	2º Grau	3º Grau	1º Grau	2º Grau	3º Grau
ϕ_1	3847,43	3866,01	3864,84	3675,9	3675,73	3673,42
ϕ_2	1,45	0,09	0,28	2,1	2,11	2,49
ϕ_3		0,02	0,01		$1,4 \times 10^{-4}$	-0,01
ϕ_4			$4,1 \times 10^{-5}$			$8,1 \times 10^{-5}$
R_{Adj}^2	0,925	0,994	0,993	0,998	0,998	0,998
χ^2	153,94	12,46	13,74	7,3	8,32	6,62
Constate	Cabra			Ovelha		
	3843,24	3859,02	3857,47	3599,82	3603,15	3604,64
ϕ_1	1,37	0,22	0,48	2,27	2,03	1,78
ϕ_2	0	0,01	0,01	0	0	0,01
ϕ_3	0	0	$5,4 \times 10^{-5}$	0	0	$5,18 \times 10^{-5}$
R_{Adj}^2	0,941	0,998	0,998	0,986	0,988	0,982
χ^2	106,41	3,8	3,03	68,79	73,35	84,3

Tabela 3 –Modelos polinomiais empíricos para calor específico de leite de diferentes espécies, em função da temperatura.

O modelo que melhor representa o calor específico do leite de vaca em função da temperatura, é o modelo polinomial de segunda ordem, enquanto o modelo linear melhor representou os dados experimentais de leite de búfala (Tabela 3). É válido ressaltar que o modelo de terceira ordem obteve os melhores parâmetros estatísticos, contudo uma das suas constantes apresentou valor tendendo a zero e anulando o termo cúbico da equação, desta forma, reduzindo ao polinômio de segunda ordem. Entretanto, este modelo não apresentou melhores parâmetros estatísticos quando comparado ao modelo de primeira ordem. Para o leite de cabra, o modelo polinomial de segunda ordem melhor representou os dados do calor específico em função da temperatura. Similar ao leite de búfala, o modelo cúbico do leite de cabra apresentou entre suas constantes valor tendendo a zero, reduzindo ao modelo de segunda ordem. Por fim, o modelo linear melhor representou o calor específico em diferentes temperaturas para o leite de ovelha.

Os valores experimentais de calor específico do leite de diferentes espécies e os obtidos pelos modelos polinomiais, em função da temperatura estão ilustrados na Figura 1.

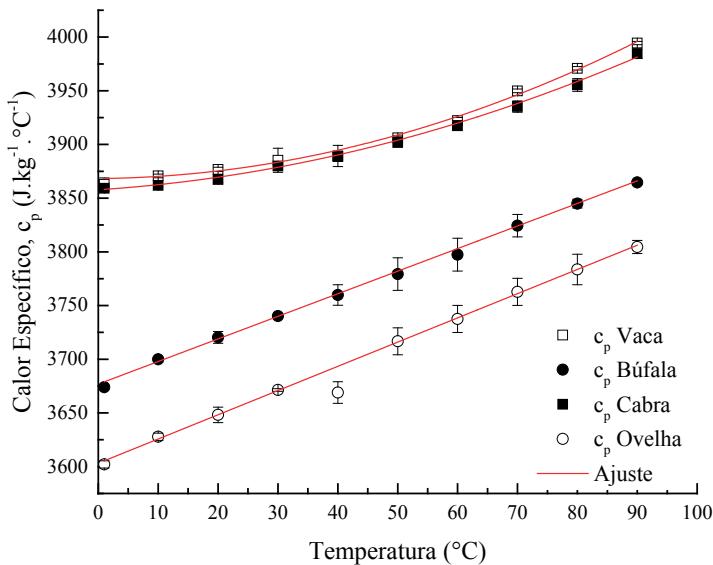


Figura 1 – Calor específico do leite de diferentes espécies, em função da temperatura. Os pontos representam o valor médio dos dados obtidos experimentalmente, enquanto as linhas contínuas representam o melhor modelo matemático.

Após a escolha do melhor modelo matemático para descrever o calor específico e função da temperatura para as amostras de leite de diferentes espécies, foi avaliado o erro médio relativo (EMR) entre os valores obtidos pelo modelo matemático selecionado e os valores determinados pelas equações propostas por Choi e Okos (1986) (Equações 1 – 7). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Temp (°C)	Leite de Vaca			Leite de Búfala		
	Modelo	Choi & Okos	EMR	Modelo	Choi & Okos	EMR
1	3866,12	3893,85	0,72%	3678,00	3817,97	3,81%
10	3868,91	3895,27	0,68%	3696,90	3819,83	3,33%
20	3875,81	3897,67	0,56%	3717,90	3822,67	2,82%
30	3886,71	3900,93	0,37%	3738,90	3826,29	2,34%
40	3901,61	3905,06	0,09%	3759,90	3830,71	1,88%
50	3920,51	3910,06	0,27%	3780,90	3835,93	1,46%
60	3943,41	3915,92	0,70%	3801,90	3841,94	1,05%
70	3970,31	3922,65	1,20%	3822,90	3848,75	0,68%
80	4001,21	3930,25	1,77%	3843,90	3856,35	0,32%
90	4036,11	3938,71	2,41%	3864,90	3864,75	0,00%

Tabela 4 – Comparação entre o modelo matemático e equações de Choi e Okos (1986) para o calor específico em leite de vaca e búfala. EMR: erro médio relativo.

Temp (°C)	Leite de Cabra			Leite de Ovelha		
	Modelo	Choi & Okos	EMR	Modelo	Choi & Okos	EMR
1	3859,25	3903,37	1,14%	3602,09	3758,59	4,34%
10	3862,22	3904,72	1,10%	3622,52	3760,76	3,82%
20	3867,42	3907,06	1,03%	3645,22	3763,88	3,26%
30	3874,62	3910,28	0,92%	3667,92	3767,77	2,72%
40	3883,82	3914,37	0,79%	3690,62	3772,41	2,22%
50	3895,02	3919,33	0,62%	3713,32	3777,80	1,74%
60	3908,22	3925,17	0,43%	3736,02	3783,96	1,28%
70	3923,42	3931,89	0,22%	3758,72	3790,87	0,86%
80	3940,62	3939,48	0,03%	3781,42	3798,54	0,45%
90	3959,82	3947,94	0,30%	3804,12	3806,96	0,07%

Tabela 5 – Comparação entre o modelo matemático e equações de Choi e Okos (1986) para o calor específico em leite de cabra e ovelha. EMR: erro médio relativo.

Observou-se baixos valores de EMR entre os valores obtidos pelo modelo matemático selecionado e valores determinados pelas equações de Choi e Okos (1986) (Tabelas 4 e 5), indicando que o modelo representa satisfatoriamente os dados de calor específico para leite de diferentes espécies, em uma ampla faixa de temperatura. Estes dados são necessários para os cálculos que envolvem processos térmicos de leite de diferentes espécies, bem como, determinação do campo acústico em processos que envolvam aplicação de ultrassom.

4 | CONCLUSÃO

O calor específico do leite foi influenciado significativamente pela temperatura e pela composição das diferentes espécies de leite. Houve aumento do calor específico com o aumento da temperatura. O calor específico é maior para leite com baixos teores de sólidos e de lipídeos. Na modelagem matemática, os modelos de primeira e de segunda ordem melhor se ajustaram aos dados experimentais, sendo o modelo linear para o leite de búfala e de ovelha e o modelo parabólico para o leite de vaca e de cabra. Tanto a equação preditiva, quanto as equações de Choi e Okos, foram adequadas para determinar o calor específico do leite de diferentes espécies. A determinação e a modelagem do calor específico podem ser utilizadas em projetos de processos térmicos de leite, bem como na determinação de campos acústicos.

REFERÊNCIAS

- AADIL, R. M. et al. **Thermosonication: A potential technique that influences the quality of grapefruit juice.** International Journal of Food Science and Technology, v. 50, n. 5, p. 1275–1282, 2015.
- AMARAL, G. V. et al. **Dairy processing using supercritical carbon dioxide technology: Theoretical fundamentals, quality and safety aspects.** Trends in Food Science and Technology, v. 64, p. 94–101, 2017.
- AOAC. **Association of Official Analytical Chemistry.** 18th. ed. Maryland, USA: AOAC International, 2005.
- ARCHED, D. G. **Thermodynamic properties of synthetic sapphire (a-A1203) standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 22, p. 1441–1453, 1993.
- ASTM, E.-11. **Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry.** West Conshohocken: ASTM International, 2005.
- BARBA, F. J. et al. **Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review.** Trends in Food Science and Technology, v. 49, p. 96–109, 2016.
- CHOI, Y.; OKOS, M. R. **Effects of temperature and composition on thermal properties of foods.** Journal of Food Process and Applications, v. 1, n. 1, p. 93–101, 1986.
- COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. **Physical properties of açaí-berry pulp and kinetics study of its anthocyanin thermal degradation.** Journal of Food Engineering, v. 239, p. 104–113, 2018.
- CRUZ, A. et al. **Química, bioquímica, análise sensorial e nutrição no processamento de leite e derivados.** 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2017.
- DE CASTILHOS, M. B. M. et al. **Experimental study of physical and rheological properties of grape juice using different temperatures and concentrations. Part I: Cabernet Sauvignon.** Food Research International, v. 100, p. 724–730, 2017.
- DE CASTILHOS, M. B. M. et al. **Experimental study of physical and rheological properties of grape juice using different temperatures and concentrations. Part II: Merlot.** Food Research International, v. 105, p. 905–912, 2018.
- DELGADO JÚNIOR, I. J.; SIQUEIRA, K. B.; STOCK, L. A. **Produção, composição e processamento de leite de cabra no Brasil.** Juiz de Fora, MG: Embrapa, 2020.
- EVANGELISTA, R. R. et al. **Determination of the rheological behavior and thermophysical properties of malbec grape juice concentrates (Vitis vinifera).** Food Research International, v. 137, n. 109431, 2020.
- FAO. **Dairy Market Review - Food and Agriculture Organization of the United Nations.** UN Food & Agriculture Organization. Archived from the original on July 11, 2019. Retrieved June 28, 2020.

FAO. **Milk, whole fresh cow, sheep, goat, and buffalo producers.** UN Food & Agriculture Organization. Archived from the original on July 13, 2011. Retrieved April 22, 2016.

FELIGINI, M. et al. **Identification and quantification of α s1, α s2, β , and κ -caseins in water buffalo milk by reverse phase-high performance liquid chromatography and mass spectrometry.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 57, n. 7, p. 2988–2992, 2009.

FOX, P. F. **The major constituents of milk.** In: **Improving quality Dairy processing** -. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. p. 5–41.

GARCIA, R. V.; TRAVASSOS, A. E. R. **General aspects of goat milk: a review.** Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 67, n. 386, p. 81–88, 2012.

GHOSH, S. **Thermosonication as an Upcoming Technology in the Dairy Industry: An Overview.** Advances in Dairy Research, v. 05, n. 03, p. 20–21, 2017.

GUIMARÃES, B. et al. **Ultrasound-assisted hydration of wheat grains at different temperatures and power applied: Effect on acoustic field, water absorption and germination.** Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 155, n. 108045, 2020.

GUT, J. A. W.; SONG, T. W. Transferência de Calor por Condução e Convecção. In: TADINI, C. C.; NICOLETTI, V. R.; MEIRELLES, A. J. DE A. (Eds.). **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos.** 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. p. 325–353.

HU, J. et al. **Determination of specific heat of milk at different fat content between 1 °C and 59 °C using micro DSC.** Journal of Food Engineering, v. 90, n. 3, p. 395–399, 2009.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 2008.

IBGE. **Pesquisa da Pecuária Municipal - PPM.** Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html?=&t=o-que-e>>. Acesso em: 23 mar. 2021a.

IBGE. **Censo Agro 2017.** Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/pms/brasil>>. Acesso em: 23 mar. 2021b.

MERLIN-JUNIOR, I. A. M. et al. **Sheep milk: Physical-chemical characteristics and microbiological quality.** Archivos Latinoamericanos de Nutricion, v. 65, n. 3, p. 193–198, 2015.

MARGULIS, M. A.; MARGULIS, I. M. **Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 10, n. 6, p. 343–345, 2003.

MARTINS, M. J. N. et al. **Thermophysical properties of carbohydrate solutions: Correlation between thermal and transport properties.** Journal of Food Process Engineering, v. 43, n. 9, p. 1–15, 2020.

MÉNARD, O. et al. **Buffalo vs. cow milk fat globules: Size distribution, zeta-potential, compositions in total fatty acids and in polar lipids from the milk fat globule membrane.** Food Chemistry, v. 120, n. 2, p. 544–551, 2010.

MINIM, L. A. et al. **Influence of temperature and water and fat contents on the thermophysical properties of milk.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, n. 6, p. 1488–1491, 2002.

MORAND-FEHR, P. et al. **Influence of farming and feeding systems on composition and quality of goat and sheep milk.** Small Ruminant Research, v. 68, n. 1–2, p. 20–34, 2007.

NUDDA, A. et al. **Effects of nutrition on main components of sheep milk.** Small Ruminant Research, v. 184, n. 106015, 2020.

POLACHINI, T. C. et al. **Density, thermal expansion coefficient, and rheological behaviour of meat extract under different temperatures and solids concentrations.** Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 94, n. 5, p. 988–994, 2016.

POLACHINI, T. C. et al. **Boiling point and specific heat of meat extract. International.** Journal of Food Properties, v. 20, n. 2, p. 1392–1402, 2017.

POLACHINI, T. C. et al. **Ultrasound-assisted acid hydrolysis of cassava (*Manihot esculenta*) bagasse: Kinetics, acoustic field and structural effects.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 70, n. 105318, 2021.

POLACHINI, T. C.; DE CARVALHO, G. R.; TELIS-ROMERO, J. **Determination of acoustic fields in acidic suspensions of peanut shell during pretreatment with high-intensity ultrasound.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 34, n. 2, p. 385–394, 2017.

PULINA, G. et al. Invited review: **Current production trends, farm structures, and economics of the dairy sheep and goat sectors.** Journal of Dairy Science, v. 101, n. 8, p. 6715–6729, 2018.

SHAKERIAN, M.; KIANI, H.; EHSANI, M. R. **Effect of buffalo milk on the yield and composition of buffalo feta cheese at various processing parameters.** Food Bioscience, v. 15, p. 110–117, 2016.

SINGLA, M.; SIT, N. **Application of ultrasound in combination with other technologies in food processing: A review.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 73 n. 105506, 2021.

SIQUEIRA, K. B.; RAMALHO, B. C. F. Leite de vacas felizes. In: MARTINS, P. DO C. et al. (Eds.). **Anuário do Leite.** [s.l.] Embrapa, 2020. p. 104.

TAMIME, A. Y. **Milk Processing and Quality Management.** [s.l.] Copyright © 2009 Blackwell Publishing Ltd, 2009.

TICIANI, E. et al. **Persistência da lactação e composição do leite em ovelhas leiteiras das raças lacaune e east friesian.** Ciencia Rural, v. 43, n. 9, p. 1650–1653, 2013.

VEGA-GÁLVEZ, A. et al. **Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of the drying curves of the olive-waste cake.** Bioresource Technology, v. 101, n. 19, p. 7265–7270, 2010.

CAPÍTULO 16

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE GLICOSE ATRAVÉS DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SOBRE PAPEL

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/04/2021

Jacqueline Arguello da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4712538462433785>

Bernardo Brito Vacaro

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/0704650789394174>

Vladimir Lavayen

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4036436694149528>

Thágó Moreira Klein

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/9178342746328530>

Manoelly Oliveira Rocha

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/1759837753533402>

Vanessa Cesar Ribas

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/9304713817695418>

RESUMO: Dispositivos em papel para determinação de glicose representam uma alternativa simples, rápida e de baixo custo. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um método colorimétrico não enzimático baseado na formação de nanopartículas de ouro (AuNPs). A estratégia consiste na redução do ácido cloroaurico imobilizado sobre papel previamente impregnado com silano amino *funcionalizado*. A mudança de coloração de amarelo para rosa é correlacionada com a concentração de glicose, que atua como agente redutor. A influência da temperatura e do tempo na intensidade do sinal foram avaliados. As imagens digitalizadas das tiras de teste de papel foram analisadas empregando o software Adobe Photoshop. O sistema de análise de cores CMYK, mostrou um aumento linear na intensidade de M (magenta) com aumento na concentração de glicose de 0,05 mmol L⁻¹ a 5 mmol L⁻¹. O sensor colorimétrico mostrou boa reprodutibilidade (coeficiente de variação de 4,9%) e ótima seletividade para a determinação de glicose comparado com outros açúcares e agentes redutores.

PALAVRAS - CHAVE: Nanopartículas de ouro, glicose, colorimétrico, dispositivo em papel

COLORIMETRIC DETERMINATION OF GLUCOSE THROUGH THE FORMATION OF GOLD NANOPARTICLES ON PAPER

ABSTRACT: Paper-based devices for glucose determination represent a simple, fast, and low-cost alternative. Here, we present the development of a non-enzymatic colorimetric method based on the formation of gold nanoparticles (AuNPs). The strategy consists of reducing the chloroauric acid

immobilized on sheet of paper previously impregnated with a functionalized amino silane. The correlated color change from yellow to pink with glucose concentration, which acts as a reducing agent. The influence of temperature and time on signal intensity was evaluated. The scanned images of the paper test strips were analyzed using Adobe Photoshop software. The CMYK color analysis system showed a linear increment in M (magenta) intensity, increasing the glucose concentration from 0.05 mmol L^{-1} to 5 mmol L^{-1} . The colorimetric sensor showed good reproducibility (variation coefficient of 4.9%) and excellent selectivity for glucose determination compared to other sugars and reducing agents.

KEYWORDS: Gold nanoparticles, glucose, colorimetric, paper-based device.

1 | INTRODUÇÃO

Nanopartículas de ouro (AuNPs) têm despertado grande interesse em aplicações analíticas devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas. Em particular, a dependência da banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR) com o tamanho, forma e estado de agregação, tem permitido a fabricação de dispositivos analíticos colorimétricos para detecção e quantificação de diferentes substâncias (DENG; GOLDYS, 2014; GAO; WU; DI, 2017). As principais vantagens das abordagens colorimétricas são a rapidez de análise, custo-benefício e a simples interpretação do resultado, podendo ser observado até mesmo a olho nu (SUN et al., 2020).

Na literatura, há muitos estudos mostrando a utilização das AuNPs em plataformas colorimétricas na detecção de toxinas (CHEN; ZHOU; ZHAO, 2018), pesticidas (FAHIMI-KASHANI; HORMOZI-NEZHAD, 2016), proteínas (WEI et al., 2017), metais (SAHA et al., 2012), e várias outras espécies de interesse biológico e ambiental (YU et al., 2020). Na maioria dessas aplicações, os analitos interagem com os grupos funcionais na superfície das AuNPs e encurtam a distância entre as partículas, essa diminuição da distância leva a um forte acoplamento de plasmon entre as partículas próximas, o que resulta na mudança de cor de vermelho para azul ou roxo. Zhong e colaboradores (2019) desenvolveram um método colorimétrico para determinação de glicose em soro humano baseado na corrosão de nanobastões de ouro empregando pontos quânticos de carbonos, o que resultou em uma maior sensibilidade. Recentemente, Brasiunas e colaboradores (2021) desenvolveram um método colorimétrico para determinação de açúcares redutores (frutose, glicose, lactose, e manose) em solução. O teste foi baseado na redução de íons AuCl_4^- em meio básico, utilizando brometo de cetrímônio (CTAB) como agente estabilizante. A dependência linear da intensidade da banda em 525 nm, correspondente a banda plasmônica das AuNPs, com a concentração dos açúcares, permitiu a construção de curvas analíticas e a determinação desses açúcares em diferentes amostras (refrigerante, leite e saliva).

AuNPs podem ser facilmente imobilizadas sobre uma ampla gama de substratos tais como vidro, metais e filmes poliméricos. Outro suporte que tem ganhado cada vez mais destaque na fabricação de dispositivos ecológicos, leves e de baixo custo é o

papel. O papel tem sido redescoberto como uma plataforma analítica eficaz devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, estrutura fibrosa e facilidade de modificação (MARTINEZ et al., 2007; SCOGNAMIGLIO e ARDUINI, 2019). Diversos métodos para detecção de glicose têm sido desenvolvidos utilizando papel como substrato e envolvendo diferentes metodologias, como a utilização de polímeros molecularmente impressos (CHEN et al., 2020), fotolitografia e serigrafia para preparação de eletrodos enzimáticos (Cao et al., 2020), detecção colorimétrica integrada a um smartphone (NGO, et al., 2021) e detecção potenciométrica em eletrodo enzimático (Fernández et al., 2018), entre outros. As propriedades únicas das nanopartículas de ouro, incluindo inércia química e condutividade, favorecem a sua utilização na construção de sensores a base de papel, a partir de síntese *in-situ* (DESMONDA; KAR; TAI, 2016), impressão a jato de tinta (WENG et al., 2018), entre outros, podendo ser empregados na detecção de glicose através de sensores eletroquímicos (NÚÑEZ-BAJO et al., 2018) e colorimétricos (PINHEIRO et al., 2020), por exemplo.

Recentemente, Zhang e colaboradores (2021) desenvolveram um sensor para glicose em papel com detecção óptica utilizando smartphone. O dispositivo proposto apresentou grande potencial para ser um método competitivo para monitoramento da glicose, em especial por se tratar de um método de baixo custo que apresenta alta eficiência e confiabilidade. A maioria dos dispositivos em papel utilizam sistemas bi-enzimáticos, com a glicose oxidase (GOx) catalisando a oxidação da glicose para ácido glicônico, e produzindo peróxido de hidrogênio. Seguido de uma reação catalítica com o uso da peroxidase para oxidar indicadores colorimétricos, resultando em sinais que são proporcionais à concentração de glicose na amostra (ZHANG et al., 2021). A pesar da elevada seletividade das enzimas, abordagens de detecção não enzimática têm sido propostas como alternativas para o desenvolvimento de sensores, que possibilitem uma medição direta da glicose e que apresentem maior durabilidade, estabilidade e facilidade de preparação e conservação (PINHEIRO et al., 2020).

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um sensor colorimétrico não enzimático para detecção de glicose. O método de detecção é baseado na formação de nanopartículas de ouro (AuNPs) por redução de íons cloroaurico (AuCl_4^-) na presença de NaOH. Na plataforma de papel, sobre o qual AuCl_4^- foi previamente imobilizado, é observada uma cor rosa, que vai se tornando cada vez mais intensa com o aumento da concentração de glicose. Para a construção de uma curva analítica, as imagens das tiras de teste de papel foram digitalizadas com um escâner comercial e analisadas através do sistema de cores ciano, magenta, amarelo e preto (CMYK).

2 | PARTE EXPERIMENTAL

Papel de filtro quantitativo foi cortado em pequenos pedaços de 1 cm², lavado com etanol e água deionizada. O papel foi tratado com uma solução contendo

aminopropiltrietoxisilano (APTES), etanol e HCl; este último foi adicionado para promover a hidrólise do APTS. O papel foi deixado em repouso por uma noite e posteriormente aquecido em estufa. Após lavagem e secagem foi deixado em contato com uma solução de HAuCl_4 (4 mmol L⁻¹) por 30 minutos com o qual adquiriu uma coloração amarela. O papel foi novamente lavado para remover o excesso de ácido cloroáurico e secado em estufa para a realização dos testes colorimétricos.

A fim de determinar a temperatura e tempo de reações ótimas, o papel modificado foi imerso em soluções de glicose de diferentes concentrações (0,05, 0,5, 1, 5 e 10 mmol L⁻¹) e aquecido a diferentes temperaturas (60, 70, 80 e 90 °C). As reações foram levadas a cabo em meio básico, solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹, o meio básico é necessário para a hidrólise dos íons complexos de ouro.

Com os parâmetros experimentais otimizados, foram realizados os experimentos com diferentes concentrações de glicose (0,05, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mmol L⁻¹). As diferentes etapas de preparação e teste são representadas na Figura 1.

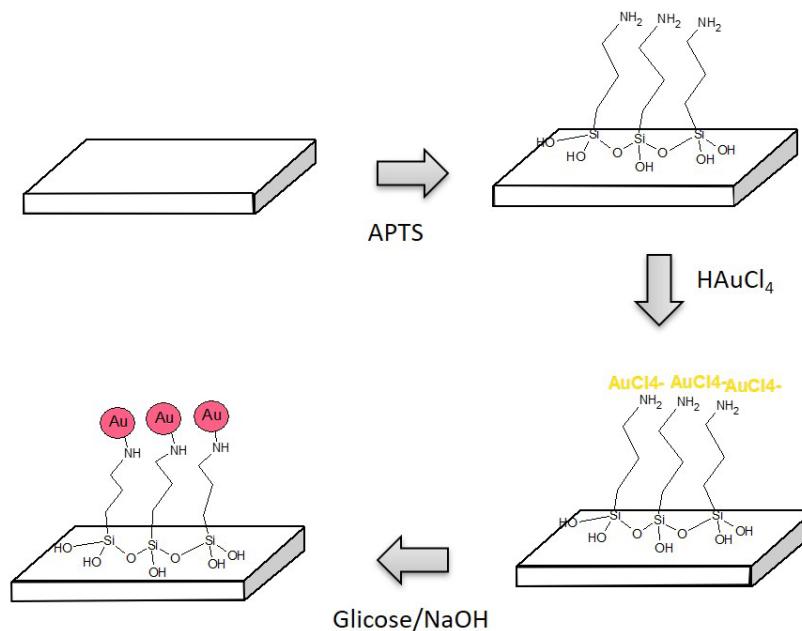


Figura 1. Esquema representando as etapas de immobilização e a reação colorimétrica sobre o papel.

As imagens foram adquiridas através de um escâner com a resolução de 300 ppi (pixels por polegada) e tratadas com o editor de imagens Adobe Photoshop.

3 | RESULTADOS

3.1 Síntese e caracterização

O ácido cloroáurico imobilizado no papel foi reduzido com solução alcalina de glicose. Após a reação foi observada a mudança de coloração de amarelo para rosa claro a vinho dependendo da concentração de glicose e o tempo de exposição. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 2 podem ser observados pequenos pontos brancos espalhados em todo o substrato após a redução do ouro. Para avaliar a uniformidade da distribuição dos elementos ouro, silício e nitrogênio foi realizado mapeamento desses elementos através de análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Figura 3.

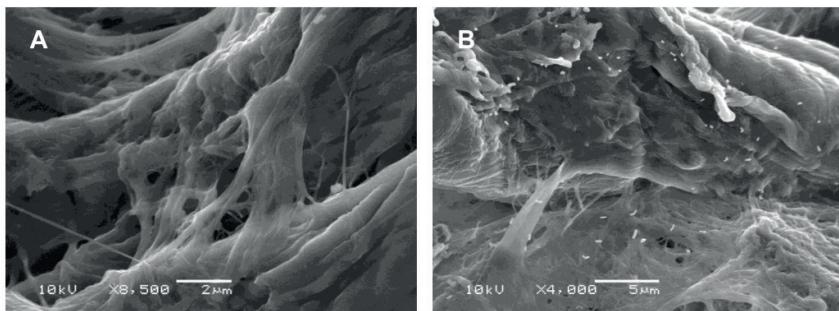


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do AuCl_4^- imobilizado sobre o substrato (A) e após redução do ouro (B).

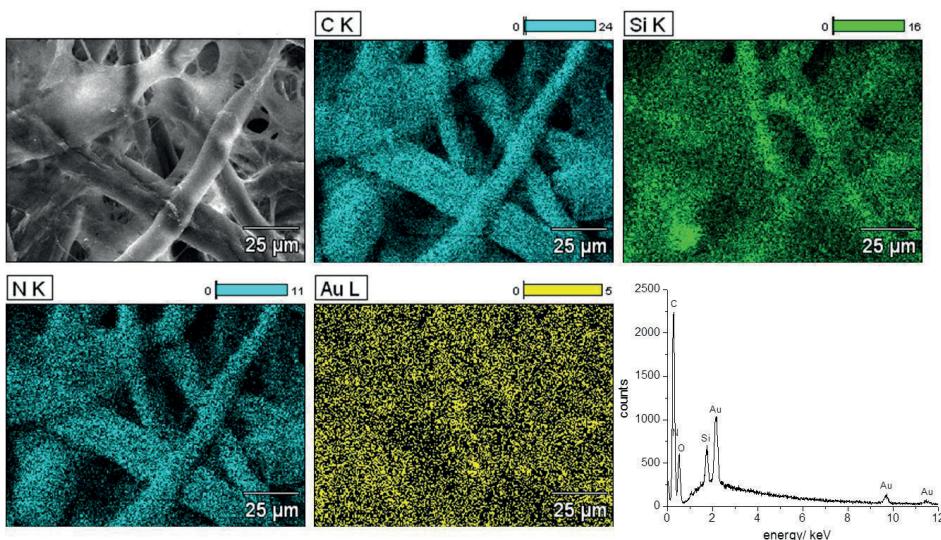


Figura 3. Imagens de mapeamento por EDS/MEV da distribuição dos elementos carbono (C), silício (Si), nitrogênio (N) e ouro (Au), e o espectro.

O aparecimento da banda de ressonância plasmônica em 500 nm no espectro de refletância difusa no UV-Vis evidenciou a formação das nanopartículas, Figura 4.

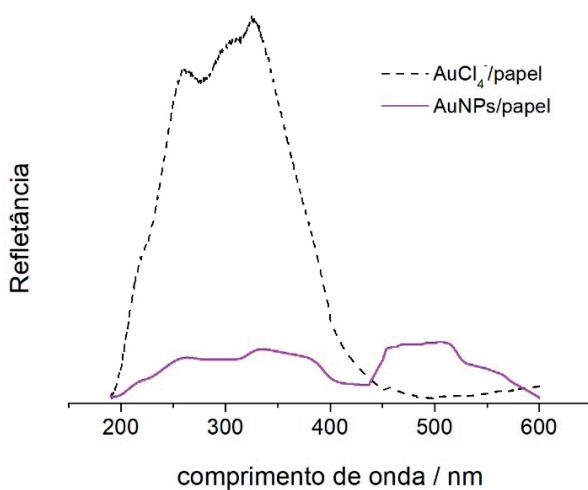


Figura 4. Refletância difusa no UV-Vis do AuCl_4^- immobilizado sobre o papel e após a redução do ouro.

3.2 Aquisição e tratamento de dados

A influência da temperatura sobre a reação foi avaliada a 60, 70, 80 e 90 °C, como mostrado na Figura 5. 80 °C foi escolhido para as análises posteriores devido a maior uniformidade na coloração e dependência da concentração de glicose.

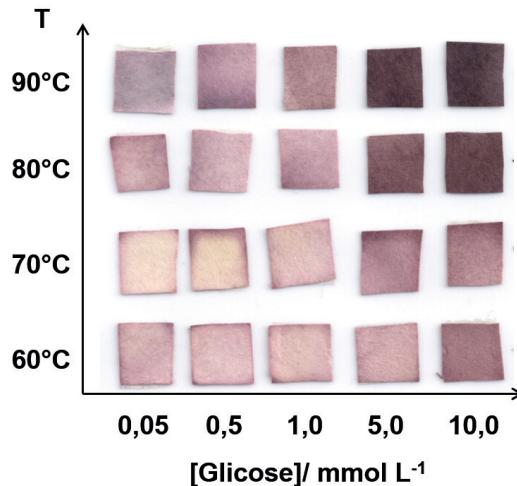


Figura 5. Efeito da temperatura na formação das AuNPs na presença de diferentes concentrações de glicose.

O efeito do tempo na intensidade das cores também foi estudado, Figura 6. Um bom contraste foi constatado após 3 e 5 minutos de reação, 5 minutos foi escolhido para o estudo analítico.

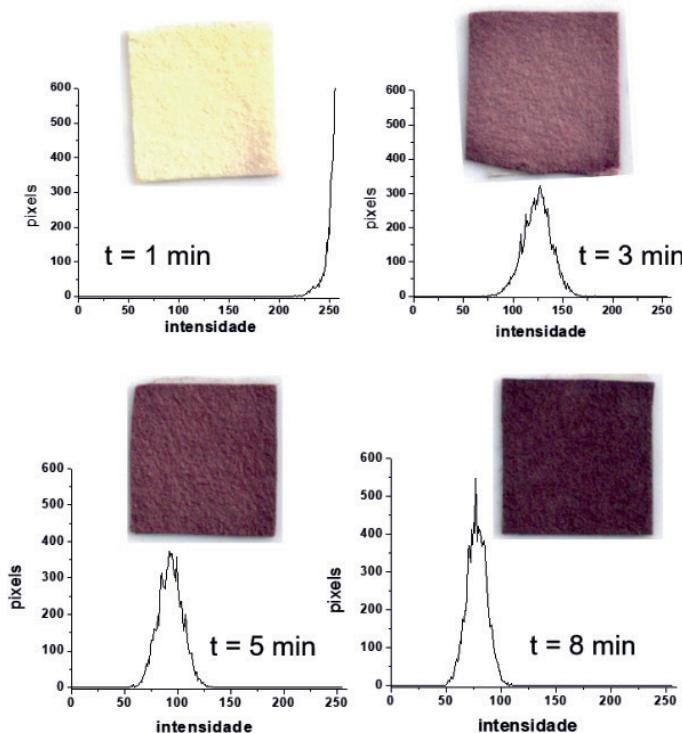


Figura 6. Evolução da formação das AuNPs na presença de 1 mmol L^{-1} de glicose a 80°C e respectivo histograma da componente magenta.

Na Figura 7 são apresentados os resultados das reações a diferentes concentrações de glicose. Pode ser observada uma maior intensidade da cor do papel com o incremento da concentração. Também foi constatada a saturação em concentrações mais elevadas. A fim de correlacionar à intensidade da coloração com a concentração de glicose, as imagens digitalizadas foram processadas no Adobe Photoshop através do sistema de cores CMYK (Cyan, magenta, yellow e black). Cada imagem foi separada nas suas componentes e a partir dos quais os histogramas foram gerados (Figura 8). A componente magenta apresentou maior contraste com a concentração. Por isto, os valores das suas intensidades foram utilizados na construção da curva analítica.

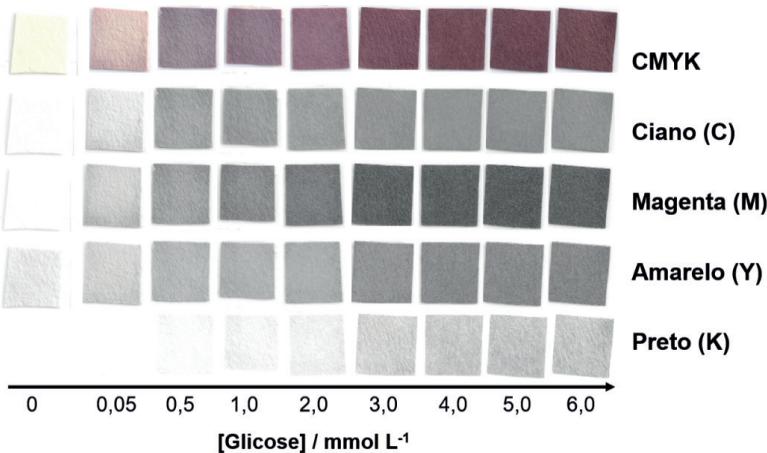


Figura 7. Separação das componentes CMYK a diferentes concentrações de glicose.

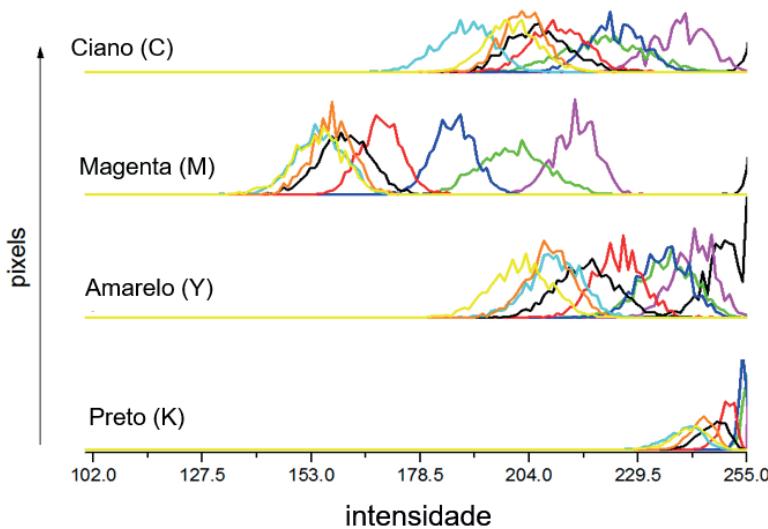


Figura 8. Histogramas das componentes CMYK a diferentes concentrações de glicose.

A melhor correlação foi obtida entre o inverso da intensidade (1/ intensidade) e a concentração de glicose. Uma relação linear foi obtida na faixa de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ a 5 mmol L^{-1} com um coeficiente de determinação de 0,9449. A equação da reta é $1/\text{intensidade} = 0,00562 + 0,00209 [\text{Glicose}]/\text{mmol L}^{-1}$, Figura 9.

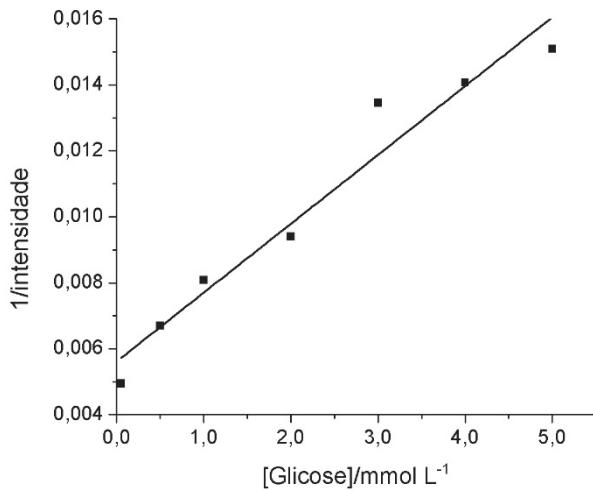


Figura 9. Curva de calibração para a determinação de glicose.

O sensor colorimétrico mostrou boa reprodutibilidade (coeficiente de variação de 4,9% para $n = 3$) e ótima seletividade para a determinação de glicose comparado com outros açúcares e agentes redutores, como mostra a Figura 10.

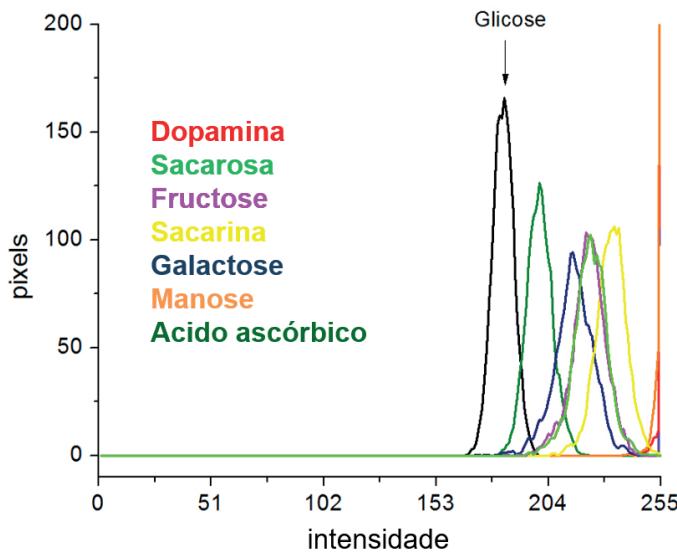


Figura 10. Histograma da componente magenta para a glicose e possíveis interferentes.

4 | CONCLUSÕES

Diferentemente dos testes rápidos em papel para determinação de glicose, que frequentemente empregam sistemas enzimáticos, aqui foi apresentado um método não enzimático de fácil preparação, baseado no princípio de que a glicose pode atuar como um agente redutor para a síntese de AuNPs, resultando no aparecimento de uma coloração vermelho vinho característico, devido a banda de absorção em 500 nm, que se torna mais intensa conforme aumenta a concentração de glicose. A intensidade da componente magenta (M) do sistema de cores CMYK mostrou uma boa correlação com a concentração de glicose na faixa de 0,05 mmol L⁻¹ a 5 mmol L⁻¹. Finalmente, cabe destacar que sensores colorimétricos baseados em papel e combinados com ferramentas digitais são alternativas promissoras e sustentáveis comparado com os métodos tradicionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do INCTBIO (CNPq/INCT 465389/2014-7), CNPq (Processo: 550441/2012-3), Propesq/UFRGS. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. J.A. agradece o apoio do centro CMM- UFRGS.

REFERÊNCIAS

BRASIUNAS, B. *et al.* Gold nanoparticle based colorimetric sensing strategy for the determination of reducing sugars. **Food Chemistry**, v. 351, p. 129238, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129238>

CAO, L. *et al.* A novel 3D paper-based microfluidic electrochemical glucose biosensor based on rGO-TEPA/PB sensitive film. **Analytica Chimica Acta**, v. 1096, p. 34-43, Fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.10.049>

CHEN, Z. *et al.* A Low-Cost Paper Glucose Sensor with Molecularly Imprinted Polyaniline Electrode. **Sensors**, v. 20, n. 4, Fev. 2020. DOI 10.3390/s20041098. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s20041098>

CHEN, H.; ZHOU, K.; ZHAO, G. Gold nanoparticles: From synthesis, properties to their potential application as colorimetric sensors in food safety screening. **Trends in Food Science and Technology**, v. 78, p. 83–94, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.027>

DENG, W.; GOLDYS, E.M. Chemical sensing with nanoparticles as optical reporters: From noble metal nanoparticles to quantum dots and upconverting nanoparticles. **Analyst**, v. 139, n. 21, p. 5321–5334, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4an01272k>

FAHIMI-KASHANI, N.; HORMOZI-NEZHAD, M.R. Gold-nanoparticle-based colorimetric sensor array for discrimination of organophosphate pesticides. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 16, p. 8099–8106, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01616>

FERNANDÉZ, L. G; *et al.* A disposable, simple, fast and low-cost paper-based biosensor and its application to the determination of glucose in commercial orange juices. **Food Chemistry**, v. 265, n. 1, p. 64-69, Nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.082>

DESMONDA, C.; KAR, S.; TAI, Y. Formation of gold nanostructures on copier paper surface for cost effective SERS active substrate - effect of halide additives. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 362-369, Mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.154>

GAO, Y.; WU, Y.; DI, J. Colorimetric detection of glucose based on gold nanoparticles coupled with silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 207-212, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.023>

NGO, Y.; *et al.* Simple paper-based colorimetric and fluorescent glucose sensor using N-doped carbon dots and metal oxide hybrid structures. **Analytica Chimica Acta**, v. 1147, Feb., 2021. DOI 10.1016/j.aca.2020.11.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.023>

NÚÑEZ-BAJO, E. *et al.* In situ gold-nanoparticle electrogeneration on gold films deposited on paper for non-enzymatic electrochemical determination of glucose. **Talanta**, v. 178, n. 1, p. 160-165, Fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.104>

MARTINEZ, A.W. *et al.* Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1318-1320, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200603817>

PINHEIRO, T. *et al.* Paper-Based In-Situ Gold Nanoparticle Synthesis for Colorimetric, Non-Enzymatic Glucose Level Determination. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, Oct., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10102027>

SAHA, K. *et al.* Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2739–2779, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr2001178>

SUN, J. *et al.* Colorimetric sensor array based on gold nanoparticles: Design principles and recent advances. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, p. 115754, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115754>

SCOGNAMIGLIO, V.; ARDUINI F. The technology tree in the design of glucose biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, Nov. 2019. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115642>

YU, L. *et al.* Progress of gold nanomaterials for colorimetric sensing based on different strategies. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 127, p. 115880, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115880>

WEI, X. *et al.* Colorimetric sensor array for protein discrimination based on different DNA chain length-dependent gold nanoparticles aggregation. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 97, p. 332–337, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.06.020>

WENG, G. *et al.* Preparation and SERS performance of Au NP/paper strips based on inkjet printing and seed mediated growth: The effect of silver ions, **Solid State Communications**, v. 272, p. 67-73, Abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.01.014>

ZHANG, H. *et al.* A low-cost mobile platform for whole blood glucose monitoring using colorimetric method. **Microchemical Journal**, v. 162, p. 105814, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105814>

ZHONG, Q. *et al.* Colorimetric enzymatic determination of glucose based on etching of gold nanorods by iodine and using carbon quantum dots as peroxidase mimics. **Microchimica Acta**, v. 186, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3291-2>

CAPÍTULO 17

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DO REFINO TIPO PFI NAS PROPRIEDADES DO PAPEL DE FIBRAS DE NORTHERN BLEACHED SOFTWOOD KRAFT (NBSK)

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 24/05/2021

Gustavo Batista

Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
São Carlos – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/8836630048612519>

Rajnish Kumar

North Carolina State University, Department of Forest Biomaterials
Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos
<https://orcid.org/0000-0003-3337-6576>

Franklin Zambrano

North Carolina State University, Department of Forest Biomaterials
Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos
<https://orcid.org/0000-0002-0402-5585>

Hasan Jameel

North Carolina State University, Department of Forest Biomaterials
Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos
<https://orcid.org/0000-0002-9947-7313>

Ronalds Gonzalez

North Carolina State University, Department of Forest Biomaterials
Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos
<https://orcid.org/0000-0001-5282-3015>

Antonio José Gonçalves da Cruz

Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/1812806190521028>

RESUMO: Neste trabalho realizou-se a aplicação de diferentes intensidades de refino PFI (1100, 2600 e 6100 revoluções) às polpas de fibras de NBSK com posterior geração de papéis de amostra. As propriedades de resistência à tração e suavidade TS7 aumentaram substancialmente com o aumento da intensidade do refino, enquanto que o *bulk* e a capacidade de absorção de água reduziram, indicando o desenvolvimento de redes de fibras mais densas e fortes, características desejáveis em alguns produtos da indústria de papel e celulose.

PALAVRAS-CHAVE: Refino PFI, polpa de NBSK, intensidade de refino de fibras, propriedades físico-químicas do papel.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF PFI REFINER INTENSITY IN THE PROPERTIES OF NORTHERN BLEACHED SOFTWOOD KRAFT (NBSK) FIBER PAPER

ABSTRACT: This work evaluated the effects of applying different PFI refining intensities (1100, 2600 and 6100 revolutions) in NBSK fiber pulps followed by the generation of sample papers. With the increase in the refining intensity, the tensile strength and the TS7 smoothness properties increased substantially, while the bulk and the water absorption capacity decreased, indicating the development of denser and stronger fiber networks. These are desirable characteristics for some products of the cellulose and paper industry.

KEYWORDS: PFI refining, NBSK pulp, fiber refining intensity, physicochemical properties of tissue paper.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor de celulose do mundo. Em 2019, o país gerou 10,5 milhões de toneladas de papel e 19,7 milhões de toneladas de celulose. Apesar do cenário otimista para o crescimento desse mercado, esta indústria ainda enfrenta desafios de lucratividade, instigando pesquisas para melhoria de produtos e rentabilidade (de Assis *et al.*, 2018).

Diferentes tipos e condições de fibras afetam diretamente as propriedades finais do papel. A polpa de *Northern Bleached Softwood Kraft* (NBSK) é o segundo tipo (por tonelagem) mais empregado na indústria, ficando atrás apenas da polpa de *Bleached Eucalyptus Kraft* (BEK), que tem menor custo de produção. Fibras de NBSK são longas e finas, e seu emprego industrial costuma ser realizado para aumentar a resistência de estruturas constituídas por blendas de fibras. Para gerar resistência adicional à estas estruturas, o processo de refino de fibras é largamente empregado (Gharehkhani *et al.*, 2015). Tal processo consiste na aplicação de forças de compressão e cisalhamento às fibras no estado úmido para modificar a flexibilidade e a capacidade de ligação das fibras, aumentando assim a resistência e a densidade do papel (Hubbe *et al.*, 2007).

Entender os efeitos de diferentes intensidades de refino no produto final é de grande importância estratégica para a indústria de papel e celulose. A identificação das melhores características possíveis de serem obtidas permite às empresas formular estratégias eficientes de investimento e marketing para os diferentes produtos (de Assis *et al.*, 2018).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental deste trabalho foi adaptada da norma *TAPPI T 205 sp-02* (2006). Vinte e quatro gramas (em base seca) de polpa de *Northern Bleached Softwood Kraft* (NBSK) foram imersas em 2 L de água deionizada por 3 horas.

2.1 Desintegração das polpas

Logo após a imersão em água, a polpa foi inserida em desintegrador operando a 15000 revoluções (*Testing Machines Inc.*) de forma a se obter fibras individuais dispersas em água. Foi feita a checagem visual do meio para verificar a ausência de flocos de acúmulo de fibras.

2.2 Filtragem, Ajuste de Consistência e Refino

O lodo resultante do desintegrador foi filtrado com auxílio de bomba de vácuo até que a polpa de NBSK atingisse 10% em consistência mássica (Equação 1) para preparar a amostra para a etapa de refino. Água deionizada foi utilizada para realizar o ajuste fino da consistência mássica.

$$\text{Consistência Mássica (\%)} = \frac{\text{Massa seca de polpa NBSK (g)}}{\text{Massa total do lodo (g)}} \quad (1)$$

A etapa de refino das fibras de NBSK foi realizada segundo a norma *TAPPI T 248 sp-00* (2000) em refinador do tipo PFI (*PFI Mill 312 – The Norwegian Pulp and Paper Research Institute*). As diferentes amostras foram refinadas em três intensidades de acordo com padrões considerados em diferentes segmentos da indústria de papel e celulose: 1100 revoluções (intensidade baixa), 2600 revoluções (intensidade média) e 6100 revoluções (intensidade alta).

2.3 Sheet Screening e Secagem dos Papéis

As fibras refinadas de NBSK foram submetidas à adição de água até a obtenção de consistência mássica 0,3%. O lodo resultante (8 kg) foi agitado continuamente a 400 rpm para evitar a reacumulação das fibras e consequente formação de flocos. O lodo foi utilizado para a geração de ~40 folhas de papel 20 GSM (g/m²) de fibras NBSK através da técnica de *sheet screening* em tela de 0,02 m². Nesta técnica, após a drenagem da água do lodo adicionada ao equipamento (*British Sheet Machine - Testing Machines Inc*) a cada ciclo (~133 ml), há fixação da folha resultante em papel absorvente através de rolamento, sem, contudo, exercer-se pressão nas fibras. Após o *sheet screening*, as amostras foram então submetidas a secador de tambor (*Formax 12" - Adirondack Machine Corp.*) a 1 rpm, 5 passes e 110 °C, e posteriormente separadas do papel absorvente e mantidas em condições TAPPI por no mínimo 24 h (*TAPPI T 402 sp-08 – 2013*).

2.4 Determinação das propriedades das folhas de papel

Os testes de laboratório realizados nas folhas de papel NBSK produzidas pela metodologia citada anteriormente são listados abaixo:

- Determinação da massa e cálculo do GSM (g/m²) exato dos papéis obtidos (25 amostras / experimento) (*TAPPI T 410 om-08 - 2013*);
- Determinação da espessura das folhas (25 amostras com 3 medições cada) em micrômetro *TMI group 49-56-00-0005*;
- Determinação do índice *bulk* (ou o inverso da densidade) dos papéis (Equação 2);

$$\text{Bulk}(\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{1}{\left(\frac{\text{Massa do papel (g)}}{0,02 \text{ m}^2 * \text{Espessura do papel (mm)} * 10^{-2}} \right)} \quad (2)$$

- Teste de resistência à tração (9 amostras / experimento com equipamento *Instron 4443*) (*ISO 12625-4 – 2005*);
- Teste de Capacidade de absorção de água (2 amostras de 2,5 g por experimento) (*ISO 12625-8 – 2010*);
- Teste de suavidade TS7 (9 amostras por experimento em equipamento *EMTEC B0458*).

2.5 Geração de papéis de fibras BEK

A metodologia detalhada nos tópicos 2.1, 2.3 e 2.4 foi repetida para a geração de folhas de papel de fibras de polpa *Bleached Eucalyptus Kraft* (BEK) para fins de comparação com os papéis de NBSK. Deve-se ressaltar que, seguindo o padrão industrial de emprego do BEK, esta fibra não passou pela etapa de refino.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 (a, b, c, d) detalha os resultados obtidos para os testes realizados com papéis de fibras NBSK refinadas em diferentes níveis de intensidade e os resultados para os papéis de fibras BEK não submetidas a refino. Pode-se verificar que uma maior intensidade do refino das fibras de NBSK gera papéis com menor *bulk* (mais densas) e menor capacidade de absorção de água, gerando, no entanto, aumento considerável nas propriedades de resistência à tração e suavidade TS7. Entretanto, ressalta-se que maiores valores de TS7 (em dB) implicam em diminuição da maciez real do papel (Wang *et al.*, 2019). O refino causa fibrilação na superfície, desprendimento de finos e delaminação da parede celular da fibra, o que aumenta a flexibilidade úmida da fibra e a porosidade da parede celular. Como resultado dessas modificações morfológicas, as fibras refinadas apresentam capacidade de ligação e conformabilidade melhoradas, o que aumenta a resistência e a densidade do papel. Em papéis como os de embalagem e escritório essas são características altamente desejáveis. Já em papéis absorventes, baixos níveis de refino são geralmente aplicados às fibras NBSK para minimizar perdas nas propriedades de absorção de água e maciez associadas ao desenvolvimento de redes de fibras densas e fortes.

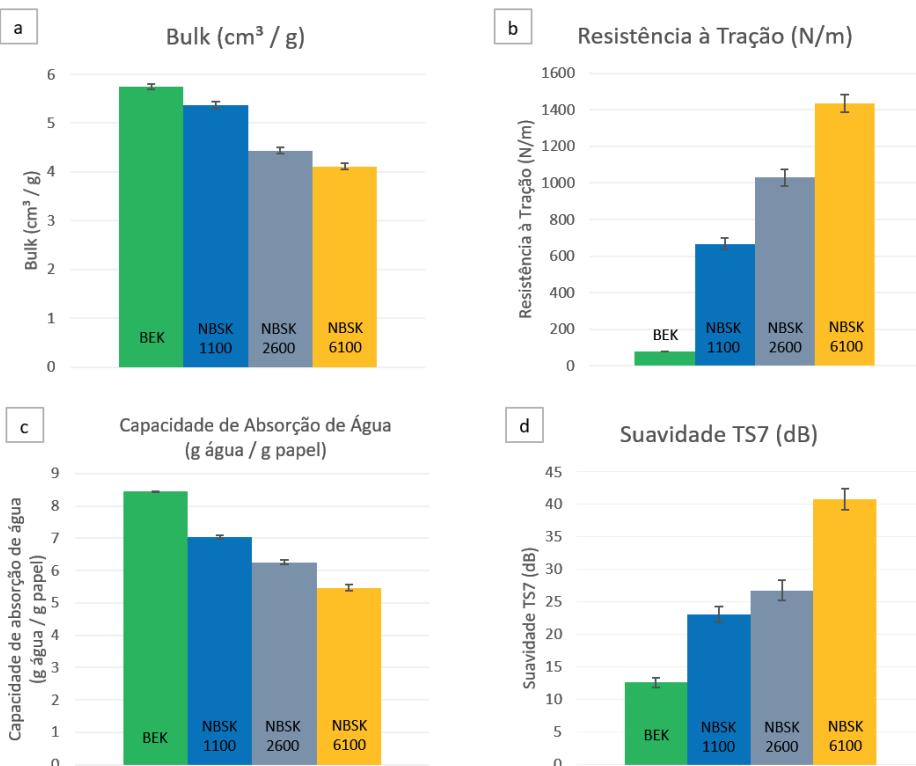


Figura 1 – Resultados para as propriedades *bulk* (a), resistência à tração (b), capacidade de absorção de água (c) e suavidade TS7 (d) para as amostras de BEK sem refino (verde) e NBSK refinado a 1100 (azul), 2600 (cinza) e 6100 (amarelo) revoluções em refinador PFI.

4 | CONCLUSÕES

A intensificação da etapa de refino PFI resultou em papéis de fibras de NBSK com maior resistência à tração e densidade, no entanto com diminuição de maciez e capacidade de absorção de água. Diferentes produtos industriais utilizam diferentes combinações destas propriedades.

DECLARAÇÃO DE CONFLITOS DE INTERESSE

Os autores declaram que não há conflitos de interesse que poderiam constituir em impedimento para a publicação deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *North Carolina State University* pela cessão dos equipamentos utilizados neste trabalho. Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo 140761/2017-9) pelo auxílio

financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (Processo CAPES-PRINT 88887.364443/2019-00).

REFERÊNCIAS

DE ASSIS, T. REISINGER, L.W. PAL, L. PAWLAK, J. JAMEEL, H. GONZALEZ, R.W. **Understanding the effect of machine technology and cellulosic fibers on tissue properties - a review.** *Bioresources*, v. 13(2), p. 4593-4629, 2018.

GHAREHKHANI, S. SADEGHINEZHAD, E. KAZI, S. N. YARMAND, H. BADARUDIN, A. SAFAEI, M. R. ZUBIR, M. N. M. **Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review.** *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 785-803, 2015.

HUBBE, M.A. VENDITTI, R.A. ROJAS, O.J. **What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? – a review.** *Bioresources*, v. 2(4), p. 739-788, 2007.

WANG, Y. DE ASSIS, T. ZAMBRANO, F. PAL, L. VENDITTI, R. DASMOHAPATRA, S. PAWLAK, J. GONZALEZ, R. **Relationship between human perception of softness and instrument measurements.** *Bioresources*, v. 14(1), p. 780-795, 2019.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea (TiO_2 /UV-A e TiO_2 /Solar, H_2O_2 /UV-C) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza Pós-doutorado (maio de 2020 a maio de 2022) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados (H_2O_2 /UV-C, TiO_2 /UV-A e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

A

- Aço Carbono 11, 71
Adsorção 9, 10, 39, 41, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 58, 61, 78, 157
Adsorvato 43, 44, 46
Adsorvente 10, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 53, 54, 58
Agroindustriais 12, 73, 74, 78, 110, 111, 118, 119, 124, 125, 151
Agronegócio 119, 124, 153
Águas Subterrâneas 11, 12, 13, 14, 15, 23, 24, 25, 26
Analito 39, 45, 46, 47
Ânodo 84, 141
Atividade Enzimática 94, 102, 106, 107

B

- Bactérias 12, 15, 29, 141, 142
Biocatalisadores 96
Biocombustível 119, 120, 122, 123, 147
Bioconversão 94, 96
Biodegradáveis 41, 71, 73, 76, 86
Biofilme 141, 142
Biogás 9, 12, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 137, 138
Biomassa 9, 119, 120, 122, 123, 124, 125, 138, 144, 145, 146, 149, 150, 151
Biotecnologia 94, 95, 100, 110
Briquetes 9, 12, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 144, 146, 147, 148, 149, 150, 151

C

- Carbonização 120, 125, 145, 146, 151
Carvão Ativado 9, 10, 48, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58
Cátodo 141
Células Combustíveis 9, 141
Celulose 61, 78, 98, 100, 106, 123, 147, 148, 181, 182, 183
Combustíveis Fósseis 126, 141
Contaminação Ambiental 60
Corante 9, 11, 49, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 106

Corpo Humano 12, 14, 41

Corpos Hídricos 41

Corrosão 9, 11, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 83, 84, 85, 86, 87, 89, 91, 93, 170

D

Desreguladores endócrinos 52, 59

E

Efluentes Líquidos 12

Eletrodo 71, 75, 84, 86, 88, 91, 141, 142, 171

Enzimas 14, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 103, 108, 109, 155, 171

F

Fibras 9, 13, 61, 86, 97, 101, 181, 182, 183, 184, 185

Fungos 9, 11, 94, 99, 100, 102, 103, 104, 105, 107, 109, 110, 122

G

Galvanização 84

Grupos Funcionais 42, 44, 47, 86, 115, 170

H

Hormônio 10, 51, 52, 53, 58, 98

I

Impacto Ambiental 12, 13, 41

Isotermas de adsorção 53, 57

L

Lençol Freático 10, 11, 13, 14, 15, 25

M

Materiais Renováveis 94

Meio Ambiente 14, 17, 25, 26, 28, 29, 41, 48, 49, 52, 59, 80, 84, 92, 95, 142

Metabólitos 95

Metais Pesados 11, 26, 41, 49

Micro-Organismos 9, 95, 99, 155

Micropoluentes Inorgânicos 11

N

Nanopartículas 13, 169, 170, 171, 174

Necrochorume 11, 12, 13, 14, 15, 25, 26

O

Oxidação Fotoquímica 60

Oxirredução 41, 71, 92

P

Peletização 145

Pirólise 12, 118, 119, 120, 124, 145, 146

Potabilidade 41

Processos Biotecnológicos 9, 69, 94, 95, 100, 109

Processos Químicos 72, 95, 127, 129, 145, 147

R

Recursos Hídricos 13

Resíduos Lignocelulósicos 94, 101, 144, 151

S

Silanos 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Sistema de elutriação 12, 140, 141

Solo 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 41, 98, 99

Superfície Metálica 85

T

Torrefação 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 144, 145, 146, 148, 149, 150, 151

Toxicidade 48, 61, 73, 84

Tratamento de efluentes industriais 41

COLEÇÃO

DESAFIOS

DAS

ENGENHARIAS:

ENGENHARIA QUÍMICA



- 🌐 www.atenaeditora.com.br
- ✉️ contato@atenaeditora.com.br
- 📷 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
- FACEBOOK facebook.com/atenaeditora.com.br

COLEÇÃO

DESAFIOS

DAS

ENGENHARIAS:

ENGENHARIA QUÍMICA



🌐 www.atenaeditora.com.br

✉ contato@atenaeditora.com.br

-instagram [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

-facebook [facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)